Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums der Uranverbindungen

—

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

MARTIN MEZENER

aus Bern

BUCHDRUCKEREI BERNER TAGBLATT · BERN · 1934

Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums der Uranverbindungen

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

MARTIN MEZENER

aus Bern

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag
des Herrn Prof. Dr. EPHRAIM angenommen

BERN, den 17. November 1932 Der Dekan: P. GRUNER

BUCHDRUCKEREI BERNER TAGBLATT - BERN - 1934

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Ephraim, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die wohlwollende Förderung und Unterstützung während der Ausführung derselben meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums der Uranverbindungen.

Das Absorptionsspektrum des Urans ist dadurch ausgezeichnet, dass in vielen Verbindungen aller seiner Oxydationsstufen, jedoch durchaus nicht in allen Verbindungen, schmale, fast linienartige Absorptionsbezirke auftreten, ähnlich denjenigen, die sich im Absorptionsspektrum der seltenen Erden finden. Gewisse, aber nicht alle Verbindungen des sechswertigen Urans zeigen dabei auch Fluoreszenzlinien.

Das linienartige Spektrum ist vollkommen verschieden in den verschiedenen *Wertigkeitsstufen* dieses Elementes.

Es ist ferner, selbst innerhalb der gleichen Wertigkeitsstufe, sehr stark verändert, wenn ein *Säurerest* durch einen anderen ersetzt wird.

Die vorliegende Arbeit bildet einen Beitrag zu der Frage nach den Gründen dieser Erscheinungen, von denen nur die Verschiedenheit in Abhängigkeit von der Wertigkeitsstufe zahlreiche Analogien bei anderen Elementen findet. Jedoch ist die Sachlage beim Uran auch hier eine andere als bei anderen Elementen, insofern die linienhafte Struktur des Spektrums genauere Erforschung gestattet, als sonst möglich.

Die Zahl der Arbeiten über das Absorptionsspektrum des Urans ist bereits ausserordentlich gross und die von früheren Forschern erzielten Resultate sind sehr bemerkenswert. Eine vollständige Bibliographie würde den Rahmen dieser Abhandlung überschreiten, daher seien im folgenden nur diejenigen Abhandlungen in chronologischer Anordnung mit kurzer Inhaltsangabe aufgeführt, die die hervorragendsten Ergebnisse gezeitigt haben, die ferner mit dem später angeführten in engerem Zusammenhange stehen und die schliesslich einen Einblick in die ausgedehnte Literatur besonders erleichtern. Einige hier nicht aufgeführte, speziellere Arbeiten finden weiterhin im Text Erwähnung.

1. *E. Becquerel:* Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés d'Uranium phosphorescent. Compt. rend. 75,296. Entdeckung des serienmässigen Aufbaues der Absorptions- und Fluoreszenzspektra von Uranylsalzen.

2. *Morton u. Bolton:* Investigation of the fluorescent and absorption spectra of the uranium salts. Chemical News 28 (1873). Krankt, wie überdies alle älteren spektroskopischen Arbeiten, an der Willkürlichkeit der verwendeten Skala, die nicht mit voller Eindeutigkeit in eine Wellenlängenskala umgewandelt werden kann.

3. *J. Becquerel:* Verschiedene Arbeiten, die vor allem die Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Uranylsalze betreffen; z. B.: Phosphorescène des sels d'uranyle aux très basses températures. Comptes rendus 150,647 (1910).

4. *Jones and Strong:* Eine ganze Reihe von Arbeiten, die vor allem die spektralen Eigenschaften von Lösungen zum Thema haben und in letzter Linie Beweise für die Solvatation liefern sollen. Für uns ist die wichtigste: The absorption spectra of various salts in solution, and the effect of temperature on such spectra. Amer. chem. Journal. 43,37 (1910).

5. *Mazzucchelli:* Spettri di assorbimento a bassissime temperature. Atti Acad. Lincei (5) 23 I, 953 (1914).

Ueber Spektra eingefrorener (in flüssiger Luft) alkoholischer und wässeriger Lösungen von einigen Uranylsalzen.

6. *Nichols and Howes:* Fluorescence of the Uranyl salts. Carnegie Institution Nr. 298 (1919).

Dies ist die überhaupt wichtigste und umfangreichste Veröffentlichung, die je auf diesem Gebiete erschienen. Sie stellt eine Zusammenfassung aller bis zu diesem Zeitpunkt erschienenen Arbeiten derselben Autoren in Buchform (240 Seiten) dar.

Es werden Präzisionsmessungen (gewonnen mit einem grossen Hilger-Spektrographen) der Fluoreszenz- und Absorptionsspektra, sowohl bei Zimmertemperatur wie auch in flüssiger Luft gegeben; und zwar von folgenden Körpern: allen Alkalidoppelchloriden, dem einfachen Nitrat in drei Hydratationsstufen, einer ganzen Reihe von Alkalidoppelnitraten, dem Phosphat, dem Natriumdoppelphosphat; ferner vom einfachen Acetat und 14 Doppelacetaten, dann vom Sulfat und allen Alkalidoppelsulfaten.

Ferner wurden gemessen Fluoreszenz und Absorption von gefrorenen Lösungen (Temp. von 0° bis —180°), vom Sulfat, Chlorid

und Nitrat. Im weiteren wurden genau untersucht die Spektra der Alkalidoppelchloride in bezug auf die Polarisation ihrer Linien.

Nicht vergessen sei der Abschnitt über die Phosphoreszenz der Uranylsalze und das ganz ausführlich gehaltene Kapitel über die Chemie der Uranylverbindungen.

Von umfangreicheren Werken fanden im folgenden ausgedehnte Verwendung:

1. *P. Pringsheim:* Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Berlin 1928.
2. *G. v. Hevesy:* Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, Berlin 1927.
3. *A. Sommerfeld:* Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. 1924.
4. *F. Ephraim:* Chemische Valenz und Bindungslehre, 1928.

Arbeitshypothese über den Ursprung des linienartigen Uranspektrums.

Linienartige Absorptionsspektren haben nur wenige anorganische Verbindungen. Zu diesen gehören zum Beispiel der Rubin, die Permanganate, vor allem aber die Verbindungen der *gefärbten* seltenen Erden, nicht also diejenigen des Scandiums, Cers, Lanthans. Wenn wir beim Uran ebenfalls ein linienartiges Absorptionsspektrum sehen, so dürfen wir versuchen, diese Erscheinung auf die gleichen Gründe zurückzuführen, die dieselbe bei den vorerwähnten Verbindungen bedingen. Am besten sind diese Gründe bei den seltenen Erden bekannt. Ephraim[1]) hat vermutet, dass sie in Beziehung zu dem eigenartigen Atombau dieser Elemente stehen und Yntema[2]) hat wenig später die gleiche Mutmassung ausgesprochen.

Der Atombau der seltenen Erden zeichnet sich bekanntlich dadurch aus, dass im Inneren derselben sich ein defektes Elektronenniveau befindet, das bei Erhöhung der Atomnummer die hinzutretenden Elektronen aufnimmt. Im allgemeinen lagern sich ja mit fortschreitender Atomnummer die neu hinzukommenden Elektronen in das äusserste Niveau ein, oder wie bei den Elementen mit der Atomnummer 21—28 und anderen, auch in das zweitäusserste. Einzig bei den seltenen Erden findet die Einlagerung in das *drittäusserste* Niveau statt, so dass die Elektronenschalen der Elemente 55 bis 72 folgenden Aufbau zeigen.

[1]) Ber. 59,2692.
[2]) J. Amer. Chem. Soc. XLVIII. 1598.

Gruppe	K	L	M	N_I N_{II} N_{III}	N_{IV}	O_I O_{II} O_{III}	P_I P_{II} P_{III}
55 Cs	2	8	18	18		2 6	1
56 Ba	2	8	18	18		2 6	2
57 La	2	8	18	18		2 6 1	2
58 Ce	2	8	18	18	1	9	2
59 Pr	2	8	18	18	2	9	2
60 Nd	2	8	18	18	3	9	2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
70 Yb	2	8	18	18	13	9	2
71 Cp	2	8	18	18	14	2 6 1	2
72 Hf	2	8	18	18	14	2 6 2	2

Welch grosse Bedeutung diese Tatsache der Einlagerung in ein tiefes Niveau in chemischer wie in physikalischer Hinsicht, nicht nur für die Eigenschaften der seltenen Erden selbst, sondern auch für die der nachfolgenden Elemente besitzt, hat v. Hevesy in überaus interessanter Weise dargetan.

Sind nun die seltenen Erden die einzigen Elemente, die eine solche Atomstruktur besitzen, sind sie andererseits die einzigen Elemente, deren Salzfarbe linienartiges Spektrum zeigt, so liegt es nahe, diese beiden Tatsachen zu einander in Beziehung zu setzen. Der Zusammenhang der Spektrallinien mit der erwähnten Atomstruktur ist jetzt gegen anfänglichen Widerspruch wohl von der Mehrzahl der Chemiker anerkannt.

Findet sich nun noch ein, und *nur* ein Element, dessen Salze ebenfalls linienartiges Spektrum zeigen, nämlich das *Uran*, so liegt es nahe, auch für dieses eine Atomstruktur zu vermuten, die derjenigen der seltenen Erden ähnlich ist, und noch innerhalb der zweitäussersten Elektronenschale, etwa in der drittäussersten, den Anbau weiterer Elektronen gestattet. Es wäre ja in der Tat merkwürdig, wenn die seltenen Erden im periodischen System die einzigen Elemente wären, denen diese Sonderbarkeit zukommt. Das System heisst ja das *periodische* und es ist eigentlich selbstverständlich, dass in angemessener Entfernung von den seltenen Erden die Erscheinung der Tiefeinlagerung sich wiederholt. *Vor* den seltenen Erden betrug die Maximalzahl von Elektronen auf einem Niveau 18. Mit den seltenen Erden wird sie zum erstanmal auf 32 erhöht. Es ist wahrscheinlich, dass bei immer steigender Vergrösserung des Atomkerns einmal ein Zustand kommen muss, bei dem auch die Zahl von 32 Elektronen auf einer Schale noch überschritten werden kann, und

wenn dies bisher nicht beobachtet worden ist, so mag das daran liegen, dass diese Vergrösserung erst bei einer der letzten Atomnummern, oder sogar bei einem der hypothetischen, jenseits des Urans liegenden Elemente eintritt. Eine Wiederkehr der Verhältnisse, wie sie bei den seltenen Erden vorliegen, wäre aber auch ohne Erhöhung der Elektronenzahl 32 dadurch ermöglicht, dass dasjenige Niveau, das bei den seltenen Erden noch das zweitäusserste war, in der letzten Wagerechten des Systems aber zum drittäussersten wird, und das bis dahin maximal 18 Elektronen enthielt, nunmehr ebenfalls auf 32 Elektronen ausgebaut wird. Ein solcher Ausbau könnte etwa zwischen den Atomnummern 88 und 118 (Element unbekannt, das letzte Element, Uran, hat Atomnummer 92) sich in folgender Weise vollziehen, wobei dahingestellt bleibt, wo der Beginn des Ausbaues der drittinnersten Schale einsetzt.

Niveau	K	L		M			N				O				P			Q	
Element	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	4_4	5_1	5_2	5_3	5_4	6_1	6_2	6_3	7_1	7_2
86 Em	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
87 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
118 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	2	6

Bis zum Thorium verläuft der Ausbau wohl normal weiter, und zwar durch Ausbau des zweitäussersten (P)-Niveaus. Ueber den Atombau des Protaktiniums lässt sich wohl mit Sicherheit nichts sagen. Er sowie der des Urans wird von Rabinowitsch und Thilo wie folgt angegeben.

	K	L		M			N				O				P			Q	
Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	3	2	
U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	5	1	

Gegen ihre Auffassung vom Uranbau scheint zu sprechen, dass weder das eine, dem Q-Niveau entsprechende Aussenelektron valenzchemisch eine Rolle spielt, noch die fünf im P-Niveau eine Gruppe bildenden.

Das Auftreten der Drei-, Vier- und Sechswertigkeit beim Uran wäre dagegen durch die Konstitution

P	Q
2 6 4	2

ganz gut gerechtfertigt.

Nun verlangen wir aber, dass das Linienspektrum darum zustande kommt, weil Ergänzung auf dem O-Niveau stattfindet, somit die äusseren Niveaus noch leer bleiben. Ein Bild hierfür wäre etwa:

	O				P			Q
Th	2	6	10		2	6	2	2
Pa	2	6	10	1	2	6	2	2
U	2	6	10	2	2	6	2	2

Dieses Schema würde die Wertigkeit der Elemente ganz gut wiedergeben, indem als Valenzelektronen solche der Q- und der P-Gruppe in Frage kommen. Auch bei den seltenen Erden werden zur Erreichung der Dreiwertigkeit Elektronen aus den *beiden* äussersten Schalen beansprucht und die Vierwertigkeit des Cers zeigt, dass die Menge der aus der zweitäussersten Schale herangezogenen Elektronen verschieden sein kann. Nach obigem Schema würde das Thorium dem Lanthan, das Protaktinium dem Cer und das grüne Salze bildende Uran dem grünen Praseodym entsprechen. Ebensowenig wie Lanthan und Cer linienförmige Absorptionsspektren geben, ebensowenig tun dies Thor und Protaktinium, die Färbung der Reihe beginnt erst beim Praseodym bzw. Uran.

Nun lässt sich allerdings nicht bestreiten, dass die Eigenschaften zahlreicher Uranverbindungen ausgesprochen solche der sechsten Reihe des periodischen Systems sind, dass man Thor, Protaktinium und Uran also nicht wie die „Lanthaniden" an *einer* Stelle des periodischen Systems vereinigen kann. Aber auch im Anfang der Lanthanidengruppe treten Unregelmässigkeiten der Hauptvalenz auf, indem zum Beispiel das Cer so ausgesprochen als vierwertig erscheint, dass man es bis vor nicht langer Zeit in den Darstellungen des periodischen Systems in der vierten statt in der dritten Senkrechten unterbrachte. Auch sind neuerdings Atomisomerien beobachtet worden (z. B. Ray[1]), Klemm[2]), die sich durch Verschiedenartigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Salze zu erkennen geben und die auf *Strukturisomerie des Elektronenmantels* zurückgeführt werden.

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. 5, 497.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 184, 345.

Gerade bei seltenen Erden treten solche auf. Es wäre nun durchaus denkbar, dass auch beim Uran solche Isomerien vorkommen und dass das gewöhnliche Uran aus einem Gleichgewicht mehrerer elektronenisomerer Formen besteht, deren eine den Anlass zu den Spektralerscheinungen liefert.

In solchen Dingen kann die Ursache des charakteristischen *Absorptionsspektrums* der Uranverbindungen gesehen werden. Dass diejenige des *Fluoreszenzspektrums* in einem gewissen Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrums steht, kann daraus vermutet werden, weil die Serienregelmässigkeiten in beiden Spektren sehr ähnlich sind (Becquerel, Nichols u. Howes). Da, wie Nichols und Howes festgestellt haben, das Phosphoreszenzspektrum von der Art der Erregung unabhängig ist, so wäre es denkbar, dass es eine sekundäre Erscheinung ist. Der primäre Vorgang ist vielleicht die Einwirkung des violetten bzw. ultravioletten Lichtes auf eine der *Beimengungen* des Urans, etwa ein Elektronen-Isomeres oder auch Uran X, die dann ihrerseits bei Rückbildung das Phosphoreszenzspektrum veranlassen oder bei dieser Rückbildung Atome des wahren Urans anregen. Wenn dann das Phosphoreszenzspektrum ähnlichen Gesetzen unterliegt wie das Absorptionsspektrum, so darf angenommen werden, dass die Grundlage dieser Gesetzmässigkeiten in der gleichen Ursache zu sehen ist, also im defekten Atombau des Uranatoms.

Diese Anschauungen sind durchaus hypothetischer Natur. Es liesse sich noch mancherlei für ihre Richtigkeit anführen, aber auch gewiss mancherlei, was gegen sie spricht. Es ist jedoch gelungen, unter ihrer Benutzung als Arbeitshypothese eine Anzahl von Erscheinungen aufzuklären, die erst mit ihrer Hilfe aufgespürt wurden und deren Existenz dann teils durch unsere Untersuchungen, teils durch kritische Auswertung der älteren Untersuchungen wirklich festgestellt wurde.

Ueber Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung.

Gesetze der Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung haben Ephraim und seine Mitarbeiter zuerst bei den Salzen seltener Erden ermittelt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass diese Gesetze, wenn auch aus noch zu besprechenden Gründen weniger deutlich, sich bei Uranverbindungen wiederfinden, und dass sie hier noch dadurch erweitert werden können, dass ein Vergleich der verschiedenen Wertigkeitsstufen des gleichen Elementes gezogen werden

kann, der aus naheliegenden Gründen bei den seltenen Erden schwer möglich ist.

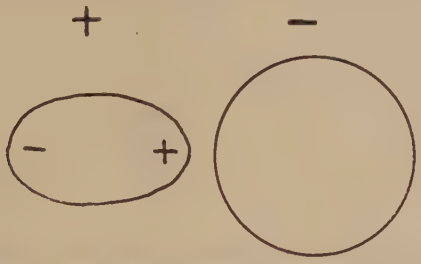
Die Linien des Absorptionsspektrums der seltenen Erden zeigen je nach der Natur des Anions eine verschiedene Lage. Bei den salzartigen Verbindungen sind die Linien ohne grosse Veränderung ihrer Intervalle in ihrer Gesamtheit verschoben. Bei den Spektren der Oxyde und Sulfide findet sich zuweilen auch eine völlige Veränderung der Anordnung. Betrachtet werden hier nur die Verschiebungen bei untereinander vergleichbaren, salzartigen Verbindungen.

Es zeigt sich zum Beispiel, dass die Spektren der Halogensalze um so weiter nach Violett verschoben sind, je kleiner das Halogen ist. Ferner dass die Spektren von Salzen sauerstoffhaltiger Säuren alle nahezu die gleiche Lage haben. Weiterhin, dass zunehmende Hydratisierung eine Verschiebung des Spektrums nach Violett bedingt, die bei Vorliegen der Lösung das Maximum erreicht. Unlösliche Salze können jedoch ein noch weiter nach Violett hin liegendes Spektrum besitzen.

Die Ursache dieser Erscheinungen wurde darin erblickt, dass vermehrte Polarisation des Erdatoms durch die negative Komponente ein verstärktes Festhalten der Elektronen des Erdatoms bewirkt, so dass zu ihrer Loslösung verstärkte Energie gehört. Verstärkung der Energie bei Elektronensprüngen wirkt sich bekanntlich in Verkürzung der Wellenlänge des Lichtes aus.

Die Polarisation ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Bestandteile des Ions zu einander. Kommt das positive Ion des Erdmetalls in Berührung mit dem negativen Ion eines Säurerestes, so wird der positive Atomkern des Metalls zum Säurerest hingezogen, die negative Elektronenhülle desselben aber vom Säurerest abgestossen. Würden wir das Metallion in unbeeinflusstem Zustande als kugelförmig ansehen, so wäre seine Gestalt nach erfolgter Polarisation als Ellipsoid oder besser noch als eiförmig zu denken. Im ganzen überwiegt die Wirkung der Anziehung durch das gesamte Gegenion diejenige der Elektronenabstossung durch die Elektronen des Gegenions, so dass im gesamten wohl eine Volumverminderung (Kontraktion) des Ions erfolgt. Jedenfalls vollzieht sich auch eine Deformation desselben. Die ganze Erscheinung ist daher von verschiedenen Autoren bald als Deformation (Fajans), bald als Kompression (Ephraim), bald als Polarisation (Goldschmidt) bezeichnet worden. Der letztere Ausdruck gibt den Zustand wohl am besten wieder und soll im folgenden gebraucht werden. Denn

eine Polarisation (Bildung eines polaren Körpers aus einem nichtpolaren) erfolgt dadurch, dass der Atomkern des Ions, der von seinen Elektronen gleichförmig umgeben war und daher als positiver Pol nach aussen hin nicht in Erscheinung treten konnte, nunmehr aus seiner symmetrischen Umgebung verschoben wird. Das Ion wird zum *Bipol*, dessen positive Seite diejenige ist, nach der hin der Kern verschoben wird. Befindet sich das positive Ion unter dem Einfluss eines Säurerestes, so ist die Lage des Bipols also die, dass die negativere Seite des positiven Ions vom Säurerest abgewandt ist:



Im allgemeinen sind die positiven Ionen weniger polarisierbar als die negativen. Denn sie sind entstanden durch Abgabe von Elektronen. Die restlichen Elektronen sind also um so fester an den Kern gebunden, und daher weniger verschiebbar. Umgekehrt sind die negativen Ionen deshalb stark polarisierbar, weil sie überschüssige Elektronen aufgenommen haben, so dass die Elektronenhülle gebläht ist und jedes einzelne Elektron unter geringerer elektrostatischer Anziehung durch den Kern steht, dagegen unter der abstossenden Wirkung der anderen Elektronen. Die Polarisierbarkeit nimmt also in einer Waagerechten des periodischen Systems, etwa vom Natrium bis zum Siliziumion bedeutend ab, da das Natriumion nur *ein* Elektron gegenüber dem Natriumatom verloren hat, das Siliziumion aber deren *vier*. Die Polarisierbarkeit in den senkrechten Metallreihen des Systems nimmt dagegen von oben nach unten hin *zu*, da in den grossvolumigen unteren Metallen die Aussenelektronen unter geringerem elektrostatischem Einfluss des positiven Kerns stehen, als bei den kleinvolumigen, oberen Metallen. In der Reihe der seltenen Erden nimmt die Polarisierbarkeit mit fortschreitender Atomnummer ab, da in den Salzen die Zahl der abgegebenen Aussenelektronen die gleiche ist, die Kernladungszahl aber mit fortschreitender Atomnummer zunimmt. Es sei schon hier bemerkt, dass sich dies bei den Spektralverschiebungen dadurch bemerkbar macht, dass dieselben um so geringer sind, je höher die Atomnummer ist.

Was die Metalle der Nebengruppen anbetrifft, deren Elektronenmantel ja mit dem der Metalle der Hauptgruppen nicht recht vergleichbar ist, so hat sich gezeigt, dass sie stärker polarisierbar sind und auch stärker polarisierend wirken, als die Metalle der Hauptgruppen.

Die Polarisierbarkeit der Nichtmetallionen ist ebenfalls um so grösser, je grösser unter sonst gleichen Verhältnissen ihr Volumen ist. So ist zum Beispiel das Jod leichter polarisierbar als das Fluor, weil seine Aussenelektronen durch weiteren Abstand vom Kern eine grössere Freiheit besitzen. Andererseits sind die Nichtmetallionen um so stärker polarisierbar, je höher ihre Ladung, d. h. die Aufnahme fremder Elektronen ist. Denn sie sind um so stärker gebläht. Das Schwefelion ist z. B. stärker polarisierbar als das Chlorion.

Für unsere Zwecke besonders wichtig ist die Stärke der polarisierenden *Wirkung*, welche die Säureionen ausüben, denn diese Wirkung wollen wir ja an der Spektralverschiebung erkennen. Wie die Verhältnisse da liegen, ist nach dem Vorhergesagten wohl selbstverständlich. Nehmen wir Ionen gleicher Ladung, etwa die Halogenionen, so wird die polarisierende Wirkung um so grösser sein, je *kleiner* das Halogenion ist. Denn um so *näher* befindet es sich dem Metallion und wirkt auf dieses gemäss dem Coulomb'schen Gesetz. Wir werden daher in der Reihe Fl' Cl' Br' J' eine *abnehmende* Polarisation des zugehörigen Metallions erwarten dürfen, das heisst nach dem oben ausgeführten eine zunehmende Verschiebung des Spektrums von Violett nach Rot. Bei den Spektren der seltenen Erden wurde dies sehr schön nachgewiesen.

Dass, wie erwähnt, die Salze von sauerstoffhaltigen Säuren sämtlich ungefähr die gleiche Spektrallage haben, rührt daher, dass es hier der *Sauerstoff* ist, der mit dem Metall in direkter Berührung ist, und es polarisiert. Ob wir Carbonat, Sulfat oder Phosphat verwenden, macht aus diesem Grunde keinen grossen Unterschied. Zwar findet durch das Kohlenstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom ein Zerren nach der entgegengesetzten Seite statt, ein Vorgang, den Goldschmidt als Kontrapolarisation bezeichnet, aber dessen Wirkung ist nicht übermässig gross. Wichtiger schon ist die *Zahl* der Sauerstoffatome, die sich zwischen dem Metallion und dem kontrapolarisierenden Atom befindet. Dass diese einen wesentlichen Einfluss auf die Spektrallage hat, haben Ephraim und Bloch nachgewiesen.

Ob das Spektrum eines Salzes in wasserfreier Form, als Hydrat oder gar in Lösung untersucht wird, ist durchaus nicht gleichgültig. In wasserfreier Form ist es allein der Säurerest, der polarisierend wirkt. In den Hydraten aber hängt auch noch das Kristallwasser mit seinem Sauerstoffatom an dem Metallion und vergrössert die Polarisation. Das Spektrum rückt um so mehr nach Violett, je reicher an Kristallwasser das Salz ist. In der *Lösung* erreicht die Violettverschiebung ihr Maximum denn hier ist nicht nur die Ma-, ximalmenge des Kristallwassers erreicht, sondern durch Solvatation ist noch eine weitere Wasserwirkung eingetreten. Hat das wasserfreie Salz an sich schon eine Spektrallage, die weiterhin zum Violett liegt, als die der Lösung, so ist es unlöslich, denn es hat nicht mehr die Fähigkeit sich mit Wassermolekülen in Verbindung zu setzen. Dies wurde zum Beispiel an den Fluoriden der seltenen Erden nachgewiesen, die ein sehr stark nach Violett hin verschobenes Spektrum besitzen. Dass auch Ammoniakate um so violetter sind, je reicher sie an Ammoniak sind, bedarf keiner weiteren Erwähnung, jedoch sind die Effekte bei den Ammoniakaten geringer als bei den Hydraten, da die polarisierende Wirkung des Ammoniaks kleiner ist als die des Wassers.

Voraussetzung für einen direkten Vergleich ist natürlich ein analoger Kristallbau. Es wird durchaus nicht gleichgültig sein, in was für einem Gitter die Verbindung kristallisiert. Wenn sich, wie das öfters beobachtet wurde, die Spektren zweier Salze des gleichen Erdmetalls oder sogar die von zwei verschiedenen Modifikationen desselben erheblich unterscheiden, so wird das daher rühren, dass die Lagerungsrichtung und -entfernung des Metallatoms in den verschiedenen Fällen nicht die gleiche ist. In einem symmetrischen Ionengitter, in dem die Polarisation nach allen Seiten hin gleich wirkt, sind die Formverhältnisse des polarisierten Atoms sicher andere als in einem Schichtengitter. Man sollte daher eigentlich nur Verbindungen gleicher Gitterstruktur miteinander vergleichen, und dies ist bei den Doppelsalzen des sechswertigen Urans wohl der Fall.

Bei Doppelsalzen etwa von der Formel

$\overset{III}{Me_2}(\overset{I}{SO_4})_3.\overset{I}{Me_2}SO_4$, d. h. $\overset{III}{Me}(\overset{I}{SO_4})_2\ \overset{I}{Me}$

oder $\overset{II}{MeSO_4}$, $\overset{I}{Me_2}SO_4$, d. h. $\overset{II}{Me}(\overset{I}{SO_4})_2\ \overset{I}{Me_2}$

muss die Violettverschiebung um so grösser sein, je *grösser* das

Volumen des einwertigen Metalles ist. Denn das einwertige Metall wirkt kontrapolarisierend auf die polarisierende Wirkung der SO_4-Gruppen. Es lenkt deren Polarisationsenergie um so mehr auf sich, je näher sein Mittelpunkt ihnen räumlich kommt. In diesem Sinne sind die Natriumdoppelsalze röter als die Caesiumdoppelsalze. Sehr gross ist hier natürlich der Unterschied nicht, da die Wirkung der Kontrapolarisation auf das gefärbte Atom über die vielen Zwischenatome hinüber nur gering ist. Das dem Doppelsalz zugrunde liegende *einfache* Salz, im obigen Falle also $Me_2(SO_4)_3$ wird natürlich violetter sein als alle seine Doppelsalze, da in ihm das Metall völlig der Wirkung der SO_4-Gruppen ausgeliefert ist. Diese Beobachtungen zeigen sich soweit bisher untersucht, bei allen Doppelsalzen in gleicher Weise, seien es Sulfate, Halogenide oder Phosphate. Eine Störung kann jedoch dadurch eintreten, dass der Wassergehalt der Doppelsalze nicht der gleiche ist. Wenn zum Beispiel das Caesiumsalz mit mehr Wasser kristallisiert als das Natriumsalz, so kommt die polarisierende Wirkung dieses Wassers noch hinzu, so dass die verringerte Polarisation durch das Caesium wieder wettgemacht wird.

Da diese Verhältnisse bisher ausschliesslich an Verbindungen der *seltenen Erden* studiert wurden, so war der Einfluss der *Valenzstufe* auf die Lage des Spektrums nicht zu ermitteln. Die seltenen Erden haben ja ganz überwiegend Dreiwertigkeit. Die Verbindungen des Cers, die vierwertig sind, zeigen keine linienhafte Absorption, die wenigen höheren Oxyde anderer seltenen Erden sind schwarz und zeigen überhaupt kein differenziertes Spektrum, und die neuerdings etwas untersuchten, sehr unbeständigen Verbindungen zweiwertiger Erden sind ebenfalls für Spektralaufnahmen zu dunkel. Einige ganz kürzlich von *Jantsch*[4]) hergestellte zweiwertige Verbindungen dürften allerdings hell genug sein, doch standen uns die betreffenden, sehr seltenen Erden nicht zur Verfügung und es kann an ihnen die Frage erst später studiert werden.

Beim *Uran* dagegen liess sich die Wirkung der *Valenzänderung* auf das Spektrum etwas näher studieren. Verbindungen von drei-, vier-, fünf- und sechswertigem Uran sind darstellbar. Am deutlichsten treten die Verschiebungserscheinungen immer bei den Halogensalzen auf und gerade diese sind in allen vier Stufen erhältlich, wenn auch nicht sämtlich. So kennt man vom sechswertigen Uran von sauerstoffreien Halogenverbindungen nur das Fluorid. Aber das

[4]) Z. f. anorg. Chem. 193, 391.

zugängliche Vergleichsmaterial genügte, um nachzuprüfen, ob die erwarteten Gesetzmässigkeiten eintreten.

Wenn man bei Betrachtung verschiedener Valenzstufen von Spektralverschiebung spricht, so kann natürlich nicht eine derartige Verschiebung gemeint sein, dass das gesamte Spektrum mit allen oder mit einem Grossteil seiner Linien sich zu anderen Wellenlängen hinbegibt, wie das wohl bei Verbindung in der *gleichen* Valenzstufe der Fall ist. Es ist ganz selbstverständlich, dass der Bau des Spektrums in jeder Valenzstufe ein völlig anderer ist. Aber es kann doch durch die Umgrenzung des Gebietes, auf dem sich überhaupt Spektrallinien vorfinden, festgestellt werden, ob die Erzeugung derselben grösseren oder kleineren Energieverhältnissen entspricht, als in einer anderen Valenzstufe. Der obigen Arbeitstheorie nach muss nun das Spektrum um so mehr nach *Rot* verschoben werden, *je niedriger* die Valenzstufe ist. Denken wir uns eine Verbindung, in der das Uran die Rolle des sechswertigen positiven Atoms spielt und in der es Ionencharakter hat, so hat es *sechs* Elektronen an die negativen Partner abgegeben und sein Atomrumpf hat sich unter der Wirkung des gleichgebliebenen positiven Kernes sehr stark zusammengezogen. Es wird viel Energie notwendig sein, eine Elektronenverschiebung in ihm hervorzurufen. Ist das Uran dagegen nur fünfwertig, hat also nur 5 Elektronen abgegeben, so ist der Rest seiner Elektronen nunmehr weniger stark kontrahiert, und beim vier- und dreiwertigen Uran, bei denen der Elektronenverlust entsprechend noch geringer ist, wird die bei Ionenbildung stattgefundene Kontraktion noch kleiner geworden sein. Hier wird erheblich weniger Energie aufzuwenden oder zu gewinnen sein, wenn Elektronen entrissen oder zugeführt werden sollen. Die entstehenden Schwingungen werden daher länger sein, die Spektralfarbe wird mehr dem Rot zuneigen. Es war eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit, die Bestätigung dieser Behauptung zu suchen.

Es mag noch auf eine Tatsache hingewiesen werden, die vielleicht Beachtung verdient: Gemäss dem Obigen lag bei *gleichbleibender* Wertigkeitsstufe das Spektrum um so mehr nach dem kurzwelligen Ende je stärker das Metallatom *polarisiert* war. Betrachten wir nun aber *verschiedene* Wertigkeitsstufen eines Metalls, etwa des Urans, so ist natürlich zwar die höhere Wertigkeitsstufe des Ions die stärker kontrahierte, aber eben *weil* sie stärker kontrahiert ist, ist sie durch den negativen Rest weniger stark mehr *polarisierbar*.

Umgekehrt sind zwar die niederen Wertigkeitsstufen weniger kontrahiert, aber eben deshalb können sie durch den negativen Rest noch stark *polarisiert* werden. Es summieren sich hier also zwei Faktoren: die Wirkung der Kontraktion durch die Ionenbildung und die Wirkung der Polarisation durch den Einfluss des negativen Restes. Wir werden sehen, dass hier die Wirkung der Polarisation zurücktritt und diejenige der Kontraktion infolge der Abgabe von Elektronen das Uebergewicht hat.

Die Darstellung der Präparate.

Im folgenden sind die Methoden beschrieben, nach denen die untersuchten Präparate dargestellt wurden und ausgeführt, was etwa Bemerkenswertes von ihnen zu sagen ist.

A. Allgemeines.

1. *Ausgangsmaterial.*

Als Ausgangsmaterial für diese Arbeit diente ausschliesslich

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$.

Zuerst wurde das Produkt Uranium nitric. puriss. von Schuchardt verwendet, es erwies sich aber als so stark ammoniakhaltig, dass von einer weiteren Verwendung abgesehen wurde. Gar kein Ammoniak und sehr kleine Mengen Alkali enthält das Uranylnitrat pro analysi von Merck; dieses wurde dann immer verwendet.

Eine quantitative Bestimmung des Na wurde beim Uranylnitrat Merck vorgenommen. Angewandte Menge: 0,82 gr (Substanz direkt aus der Flasche, ohne weitere Vorbehandlung).

Erhalten: 0,0038 gr Na Cl
= 0,18% Na.

Von den verschiedenen Methoden zur Reinigung des käuflichen Uranylnitrates, z. B.:

1. Mc Coy and Ashman[1]);
2. Péligot (Umkristallisieren aus Aether);
3. Abegg: Handbuch der anorganischen Chemie. 6. Gruppe, 2. Hälfte; S. 947. (Fällung der Lösung mit Ammoniak; Lösung des Ammoniumuranates in Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff; Neutralisieren des Filtrates mit Ammoniak und Versetzen mit überschüssigem Ammoncarbonat; Zersetzen der Carbonatlösung durch Salzsäure; Fällung der Lösung mit reinstem Schwefelammonium und Lösen des Sulfides in Salpetersäure.)

[1]) Amer. Journ. Sc. Sill (4) 26, 521, 1908.

4. Wilke-Dörfurt[1]). (Gleiche Methode, nur wird durch geeignete Ausführung der Schwefelammoniumfällung Uranosulfid statt Uranylsulfid erhalten.)

scheint No. 4 die beste zu sein. Da uns das Original unzugänglich war, konnte eine Reinigung nach dieser Methode leider nicht durchgeführt werden.

Hingegen wurde eine Probe nach Methode 3. gereinigt. Es zeigte sich aber dabei, dass das erreichte Resultat in keinem Verhältnis stand zu der aufgewendeten Arbeit und Zeit (das Material sollte nur in kleinen Anteilen verarbeitet werden), indem die so erhaltene Substanz nicht wesentlich reiner war als das Merck'sche Uranylnitrat pro analysi. Dieses wurde deshalb fortan ungereinigt verwendet.

Die Analyse von Uranylnitrat bietet deshalb Schwierigkeiten, weil von allen Hydraten des Salzes nur das Dihydrat beständig und konstant zusammengesetzt ist. Das Handelssalz $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ z. B. enthält nach de Forcrand[2]) immer etwas weniger Wasser als der Formel entspricht. Das Dihydrat nun kann dargestellt werden durch Erhitzen des Hexahydrates auf 110° C (Löwenstein)[3]) oder durch Stehenlassen des Hexahydrates im gewöhnlichen oder Vakuumexsikkator über Schwefelsäure; wobei die Angaben über die zur Entwässerung notwendige Zeit zwischen 24 Stunden und 1 Monat schwanken.[4]), [5]), [6])

Unsere Analysen ergaben für das bei 110° C entwässerte Produkt:

	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	$UO_2(NO_3)_2\,2\,H_2O$
0,4573 gr	0,3001	55,65%	55,34%
0,3213 gr	0,2103	55,54%	

Da aber bei dieser Temperatur schon teilweise Zersetzung des Salzes eintritt (s. u. Literaturzitate 4 u. 5) wurde versucht, bei niedrigerer Temperatur (40—50° C) zu entwässern. Unter diesen Bedingungen müsste nach Wyrouboff ein Körper entstehen, der annähernd dem Trihydrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ entsprechen sollte; denn W. stellt dieses her durch Verdampfen einer neutralen Lösung bei 65° C. Die Uranbestimmung in verschiedenen Proben ergab:

[1]) Wilke-Dörfurt: Zur Reindarstellung von Uranverbindungen. Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemenskonzern 1, 143—146. 1/3. 1920.
[2]) Compt. rend. 156, 1207, 1913.
[3]) Z. f. anorg. Chem. 63, 105, 1909.
[4]) Wasilieff: Bull. soc. chim. (4) X, 642, 1911.
[5]) Lebeau: Bull. soc. chim. (4) IX, 300, 1911.
[6]) Forcrand: l. c.

	Angew. Menge	Gefunden gr U_3O_8	% U	Berechnet für $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$
I.	0,2502 gr	0,1552	52,59	53,14%
	0,1568 gr	0,0970	52,49	
II.	0,2087 gr	0,1289	52,38	
	0,1219 gr	0,752	52,32	
III.	0,3095 gr	0,1901	52,09	
IV.	0,2598 gr	0,1605	52,40	

Eine weitere Probe wurde während 48 Stunden im Exsikkator entwässert; doch scheint diese Zeit wirklich nicht zu genügen zur Abspaltung von 4 Mol. Wasser aus dem Hexahydrat.

Angew. Menge	gr U_3O_3	% U	$UO_2(NO_3)_2\,2\,H_2O$
0,2698	0,1655	52,03 %	55,34 %

2. *Analytisches.*

Gravimetrische Bestimmung des U.

Es wurde nach folgender Methode[1]) gearbeitet:

Die das Uran in der 6-wertigen Form enthaltende Lösung (vier- und dreiwertige Uranverbindungen, in denen auch die Säure bestimmt werden sollte, wurden bei Zimmertemperatur mit Salpetersäure oxydiert. Man liess dann die Lösung einfach mehrere Stunden stehen) wurde auf ca. 200 cm^3 verdünnt, zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von etwa 5—10 gr Ammoniumchlorid oder Ammoniumnitrat mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Das Erhitzen wurde dann noch ca. 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad fortgesetzt um 1. eine vollständige Ausfällung des Urans zu erreichen (es hatte sich nämlich gezeigt, dass das sehr zur Bildung von kolloidalen Lösungen neigende Ammoniumuranat (s. z. B. Zsigmondy[2]) in den 20 Minuten, die das Original angibt, oft nicht vollständig ausgefällt wurde), und 2. den anfangs schleimigen Niederschlag in eine zum Filtrieren und Auswaschen günstigere Form zu bringen. Dekantiert und ausgewaschen wurde mit einer heissen Lösung vom Ammoniumchlorid oder -nitrat. Das Filter wurde dann mit dem Niederschlag im offenen Tiegel verascht und der Rückstand bei heller Rotglut zu U_3O_8 verglüht. Um ganz sicher zu sein, dass alles Uran in U_3O_8 verwandelt war, wurde der Rückstand noch einmal in konz. Salpetersäure gelöst und diese Lösung von Uranylnitrat abgedampft und wieder geglüht.

[1]) Kern, Z. f. anal. Chem. 44, 425, 1905.
[2]) Z. f. anal. Chem. 58, 269, 1919.

B. Verbindungen des 6-wertigen Urans.

1. *Urantetroxydhydrat* $UO_4 \cdot 2\,H_2O$; $UO_2 \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$

Wird erhalten durch Fällen einer Uranylnitratlösung (1:10) mit 5%igem Wasserstoffsuperoxyd, derart, dass ein Ueberschuss von Uranylnitrat unangegriffen bleibt. Der gelblich weisse, äusserst feinteilige Niederschlag, der durch Papierfilter glatt hindurchläuft, kann unter Verwendung eines Membranfilters leicht abgesogen und ausgewaschen werden. Das nitratfreie, bei 70—80° getrocknete Produkt ist ein hell schwefelgelbes Pulver von der Zusammensetzung $UO_4 \cdot 2\,H_2O$.

	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	$UO_4 \cdot 2\,H_2O$
0,3374 gr	0,2784	70,0	70,41%

2. *Urantrioxyd* UO_3.

Als Ausgangsmaterial wurde nicht Uranylnitrat gewählt, da dieses auch bei lange fortgesetztem Erhitzen ein immer noch nitrathaltiges Oxyd liefert.[1]) Es kam deshalb nach W. Biltz[2]) Urantetroxydhydrat zur Anwendung. Dieses wurde im elektrischen Ofen bei genau 350° C ca. 4 Stunden im Sauerstoffstrom erhitzt. Zuletzt steigerte man die Temperatur während einer halben Stunde auf 400°. Die Farbe dieses Produktes war rein orange.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,1847 gr	0,1843	83,10	83,23%

3. *Kaliumuranylnitrat* $UO_2(NO_3)_2 \cdot KNO_3$.

Die Darstellung erfolgte durch Lösung von molekularen Mengen beider Nitrate in konzentrierter Salpetersäure und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure und Aetzkali (R. J. Meyer)[3]).

Der Körper, der gut kristallisiert erhalten werden kann, zeigt eine ziemlich lebhafte Fluoreszenz (stärker als Uranylnitrat selbst) von gelb nach blaugrün. Das Salz ist überdies ziemlich hygroskopisch.

[1]) Lebeau: Bull. soc. chim. (4) 12, 799, 1912.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 163, 258.
[3]) Ber. 36 (1903) 4055.

Gefunden

Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,2350 gr	0,1316	47,55	48,08%
	gr K Cl	% K	Berechnet
	0,0383	7,9	7,89%

$$\frac{\%\ U}{238{,}2} = 0{,}199 \qquad \frac{\%\ K}{39{,}1} = 0{,}202$$

4. *Uranylsulfat* $UO_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$.

Man dampft eine wässerige Lösung von Uranylnitrat mit Schwefelsäure zur Trockne ab und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen. Darauf löst man den Rückstand in Wasser, dampft bis zur Sirupkonsistenz ab und lässt kristallisieren. Da die Kristallisation schwierig und sehr langsam erfolgt, wurde ein kleiner Teil der Lösung ganz zur Trockne gedampft und mit einigen dabei erhaltenen Kristallen der Hauptteil der Lösung geimpft. Man erhält so kleine gelbe Säulen, die Fluoreszenz von gelb nach grün zeigen.

Gefunden

Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,1126 gr	0,0750	64,10	64,28%
	gr $BaSO_4$	% SO_4	Berechnet
0,0783	0,0461	23,05	22,85%

$$\frac{\%\ UO_2}{270{,}2} = 0{,}237 \qquad \frac{\%\ SO_4}{96{,}07} = 0{,}240$$

5. *Ammoniumuranylsulfat* $UO_2SO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 2\,H_2O$.

Dieses Salz wurde gewonnen durch Lösen von äquimolekularen Mengen von Uranylsulfat und Ammonsulfat (1,8652 gr UO_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ und 0,5420 gr $(NH_4)_2SO_4$) in Wasser und Abdunstenlassen der Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure.[1]) Es entstehen so plättchenförmige Kristalle, die eine äusserst intensive Fluoreszenz nach Grün zeigen. Die Erscheinung ist gegenüber dem Sulfat selbst sehr verstärkt. Der Körper ist an der Luft beständig und lässt sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren.

[1]) Rimbach: Ber. 37 (1904) 479.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,1532 gr	0,0802	50,35	50,57%
	gr $BaSO_4$	% SO_4	Berechnet
	0,1351	36,29%	35,92%

$$\frac{\%\ UO_2}{270,2} = 0,186 \qquad \frac{\%\ SO_4}{96,07} = 0,378$$

$$UO_2 : SO_4 = 1 : 2,03.$$

6. *Uranylfluorid* $UO_2F_2 \cdot n\,H_2O$.

Die Angaben von Bolton, Ditte und Smithells über die Darstellung dieses Körpers sind in vieler Beziehung widerspruchsvoll; besonders diejenigen von Ditte erscheinen ziemlich unglaubwürdig. Immerhin gelang es, durch Eindampfen einer Lösung von Tetroxydhydrat in Flussäure einen gelblich-weissen Körper zu bekommen, der bei 100° getrocknet 76,34% U enthielt.

Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet für UO_2F_2
0,1999 gr	0,1799	76,34	77,28%

Lufttrocken scheint die Substanz 4 Mol. Wasser zu enthalten; beim Erhitzen auf 100° werden 2 Mol. relativ leicht abgegeben, die übrigen 2 dagegen recht schwierig. Die Temperatur darf nicht wesentlich über 100° gesteigert werden, da sonst Zersetzung der Verbindung eintritt.

7. *Uranylchlorid*, wasserfrei, UO_2Cl_2.

Wurde nach dem Vorgang von Péligot und Aloy[1]) dargestellt durch Chlorierung von UO_2.

Fast alle Chlorierungen wurden in einem kleinen, mit Gas geheizten Verbrennungsofen vorgenommen. Der elektrische Ofen, der die Unbequemlichkeit hat, dass man die im Rohr sich abspielenden Vorgänge nicht verfolgen kann, wurde nur in Fällen verwendet, wo besonders hohe Temperatur oder Temperaturkonstanz (z. B. beim UO_3) notwendig war.

Das Chlor (meistens aus einer Bombe entnommen, in wenigen Fällen aus einem Chlorkalk-Kipp) passierte zuerst einige Waschflaschen mit Schwefelsäure, strich dann über die in einem Porzellanschiffchen sich befindliche Substanz (dieses wurde durch die Reaktion oft recht heftig angegriffen) und verliess durch ein $CaCl_2$-Rohr

[1]) Aloy: Bull. soc. chim. (3) 25 (1901) 153.

die Apparatur. Vor Beginn der eigentlichen Chlorierung wurden das Rohr und die Substanz immer noch in einem indifferenten Gasstrom (meistens Stickstoff) getrocknet. Es gelang aber oft nicht, das Rohr gänzlich wasserfrei zu machen, was dann Verluste an Sublimat zur Folge hatte. War alle Luft verdrängt und nach Möglichkeit getrocknet, so wurde Chlor durchgeleitet (max. Geschw. des Stromes ca. 3 Blasen pro Sek.) und allmählich die Temperatur bis zur gewünschten Höhe gesteigert.

Auf diese Weise erhält man aus UO_2 eine gelblich-grüne, nicht sehr flüchtige, ziemlich hygroskopische Masse.

Da alle auf trockenem Wege dargestellten Halogenide des Urans hygroskopisch sind, mussten beim Herausnehmen der Substanzen besondere Vorsichtsmassregeln ergriffen werden. Bei Substanzen, die nicht oder nur schwer sublimierten (z. B. Uranylchlorid, Uranyldoppelhalogenide, Uranodoppelhalogenide), deren Hauptanteil also im Schiffchen zurückblieb, wurde folgende Methode angewendet:

Das im Halogenstrom erkaltete Rohr wurde schnell mit Gummistopfen verschlossen. Vorher war ein völlig trockenes Präparatenglas von ungefähr gleichem Durchmesser wie das Rohr mit einem einige cm langen Schlauchstück versehen worden; das Rohr und das Präparatenglas wurden dann möglichst schnell verbunden und das Schiffchen hinübergleiten gelassen. Aehnlich verfuhr man mit Sublimaten, die fest am Rohre hafteten; nur wurde dabei am andern Ende des Rohres ein durchbohrter Stopfen eingesetzt, in dem sich ein Glas- oder Metallstab bewegen liess, der zum Abkratzen der Substanz diente. Es liess sich trotz diesen Vorsichtsmassregeln nicht vermeiden, dass oft Hydratisierung eintrat; besonders dann, wenn die Substanz zuerst photographiert und erst nach einiger Zeit analysiert wurde. Dies dürfte wohl der Grund sein für die dem Absolutwerte nach falschen Analysenwerte bei gut übereinstimmendem Verhältnis der Molekularprozente.

Die Analyse durch Zuschmelzen des Rohres und nachheriges Zurückwägen zu machen, wie mehrere Autoren empfehlen, war für uns nicht günstig, da dann nur Rohraufnahmen hätten gemacht werden können, die bei den optisch nichts weniger als idealen Verbrennungsröhren immer schlechte Resultate ergaben.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,1920	0,1571	78,80	79,21%
	gr AgCl	% Cl	
	0,1197	20,49	20,78%

$$\frac{\%\ UO_2}{270{,}2} = 0{,}291 \qquad \frac{\%\ Cl}{35{,}46} = 0{,}578$$

$$UO_2 : Cl = 1 : 1{,}98.$$

8. *Uranylchlorid*, auf nassem Wege dargestellt. $UO_2Cl_2 \cdot n\,H_2O$.

Beim Auflösen von Urantrioxyd in möglichst wenig konz. Salzsäure (D = 1,19) entsteht eine gelbgrüne, schwach fluoreszierende Flüssigkeit. Beim Eindampfen liefert diese eine ebenfalls gelbgrüne, sirupöse Masse, die aber nicht die geringste Neigung zum Kristallisieren hat. Versuche, den Sirup aus absolutem Alkohol, absolutem Aether und verschiedenen Gemischen zur Kristallisation zu bringen, führten zu keinem Ergebnis. Erst durch monatelanges Liegenlassen im Vakuumexsikkator über Aetzkali und Schwefelsäure konnte eine hellgelbe, ziemlich hygroskopische Masse erhalten werden. Dieser Körper gibt ein Spektrum mit ziemlich scharfen Absorptionslinien, während die sirupartige Masse nur sehr unscharfe Absorptionsstreifen zeigt.

9. *Kaliumuranylchlorid*, auf trockenem Wege. $UO_2Cl_2 \cdot 2\,KCl$.

Nach Aloy[1]) verfährt man genau gleich wie beim Uranylchlorid selbst; der einzige Unterschied ist der, dass sich nach dem Schiffchen mit dem Dioxyd noch 1 oder 2 Schiffchen mit gut vorgetrocknetem K Cl befinden, in die das UO_2Cl_2 sublimiert wird. Man bringt zuerst das ganze Rohr gleichmässig auf Rotglut; ist Bildung von UO_2Cl_2 eingetreten (erkennbar an der gelben Farbe), so wird der Chlorstrom verstärkt und die Temperatur erhöht. Das UO_2Cl_2 sublimiert alsdann langsam und bildet mit dem K Cl eine gelblich-grüne, bei Rotglut schmelzende Masse. Der Schmelzfluss zeigte die goldgelbe Farbe, wie sie Aloy beschreibt, der erstarrte Körper aber nicht mehr. Wegen der Schwerflüchtigkeit des UO_2Cl_2 muss ein Ueberschuss an UO_2 verwendet werden; es gelang aber trotzdem nicht, alles Kaliumchlorid in Kaliumuranylchlorid zu verwandeln.

[1]) Aloy: Bull. soc. chim. (3) 25 (1901) 153.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,1940 gr	0,0989	49,1	55,11%
	gr AgCl	% Cl	Berechnet
	0,1824	30,9	28,92%
	$UO_2 : Cl = 1 : 4{,}8.$		

10. *Kaliumuranylchlorid*, auf nassem Wege, $UO_2Cl_2 \cdot 2\,KCl \cdot 2\,H_2O$.

Kann nach Péligot und Rimbach[1]) erhalten werden durch Auflösen von Kaliumdiuranat in viel überschüssiger konz. Salzsäure (D=1,19). Beim Eindampfen scheidet die gelbgrüne Lösung in reichlicher Menge den gut kristallisierten, gelbgrünen Körper ab.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,2041 gr	0,1091	51,5	51,35%
	gr AgCl	% Cl	Berechnet
	0,1664	26,8	26,94%
	$UO_2 : Cl = 1 : 3{,}97.$		

11. *Ammoniumuranylchlorid*, $UO_2Cl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$, auf nassem Wege.

Aus Ammoniumdiuranat und konz. HCl im Ueberschuss. Aus der zur Sirupdicke konzentrierten Lösung scheiden sich beim Stehen sehr gut ausgebildete, gelbe Rhomboeder ab.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,1862 gr	0,1069	55,3	55,81%
	gr AgCl	% Cl	Berechnet
	0,1805	29,5	29,29 %

12. *Uranylbromid*, wasserfrei, UO_2Br_2, auf trockenem Wege.

Die Angaben über diesen Körper sind widerspruchsvoll. Nach Unruh[2]) soll beim Erhitzen von UO_2 im Bromstrom ein Gemisch von UO_2Br_2 und UBr_4 entstehen; während Oechsner de Coninck[3]) angibt aus UO_2Br_2 bilde sich beim Erhitzen sehr leicht UO_2 unter Bromabgabe.

Bei einem Versuch UO_2 in derselben Weise und in derselben Apparatur zu bromieren, in der man es chloriert hatte, bildete sich

[1]) Ber. 37 (1904) 462.
[2]) Einw. v. NH_3 auf Uranylsalze. Diss. Rostock 1909. Abegg: 6. Gruppe, 2. Hälfte, S. 935.
[3]) Compt. rend. 135, 900, 1902.

weder UBr_4 noch UO_2Br_2. Die einzige Veränderung, die beobachtet werden konnte, war die, dass das braune UO_2 in ein schwarzes Pulver überging; vielleicht die schwarze Modifikation dieses Körpers.

Da die Bromierung von UO_2 bei hoher Temperatur zu keinem Resultat geführt hatte, wurde versucht, sie bei tiefer Temperatur durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden zwei Proben UO_2 (ca. 0,5 gr) im Reagenzglas mit überschüssigem elementarem Brom eingeschmolzen. Im einen Gläschen wurden zudem noch einige Stückchen Kampher als Katalysator zugegeben.

Nach sechsmonatigem Stehen war noch keine Veränderung des UO_2 zu bemerken, die auf eine stattgefundene Verbindung hätte hinweisen können.

13. *Uranylbromid*, $UO_2Br_2 \cdot 7\,H_2O$, auf nassem Wege.

Man löst Urantrioxyd in konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die entstehende gelbbraune Flüssigkeit wird eingedampft bis zur Sirupkonsistenz. Das $UO_2Br_2 \cdot 7\,H_2O$ hat aber noch bedeutend weniger Tendenz zur Kristallisation und ist bedeutend zerfliesslicher als das auf gleiche Weise hergestellte Chlorid. Auch hier konnte man nur durch monatelanges Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Aetzkali und Schwefelsäure eine körnige Masse von dunkelgelber Farbe erhalten.

14. *Ammoniumuranylbromid*, $UO_2Br_2 \cdot 2\,NH_4Br \cdot 2\,H_2O$, auf nassem Wege.

Nach Sendtner[1]) erhält man dieses Doppelsalz am einfachsten durch Auflösen von Ammoniumuranat in viel überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure. Die gelbbraune, zum Sirup abgedampfte Flüssigkeit scheidet beim Stehen gelbe, tafelförmige Kristalle ab. Wegen der Hygroskopizität dieses Körpers ist es schwierig, ihn trocken und gänzlich frei von Mutterlauge zu bekommen. Die trotzdem ausgeführte Analyse ergab folgende Werte:

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,1562 gr	0,0645	39,8	40,80 %
	gr AgBr	% Br	Berechnet
	0,1758	47,9	48,28 %

[1]) Annalen 195 (1878) 332.

Die Substanz wurde dann auch längere Zeit im Vakuumexsikkator über Aetzkali und Schwefelsäure liegen gelassen um eine vollständige Trocknung, und wenn möglich auch eine Entfernung der beiden Moleküle Wasser zu bewirken.

	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	$UO_2Br_2 . 2 NH_4Br$
0,4433 gr	0,1997	43,4	43,16 %

15. *Kaliumuranylbromid.* $UO_2Br_2 \cdot 2 KBr \cdot 2 H_2O$.

Nach Sendtner (1. c.) aus Kaliumuranat und viel überschüssiger Bromwasserstoffsäure beim Eindampfen. Man erhält gelbe Kristalle, die etwas weniger zerfliesslich sind als die des Ammoniumsalzes. Die Schwierigkeit, eine analysenreine Substanz zu bekommen, besteht auch hier.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_2	Berechnet
0,2886 gr	0,1100	36,9	38,37 %

16. *Zinkuranylacetat,* $2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 7 H_2O$.

Dieses Doppelsalz kann erhalten werden durch Lösen von Uranylacetat und Zinkacetat in dem durch die Formel gegebenen Verhältnis (ZnAc : UO_2Ac = 1:1,90) in Essigsäure und Abdampfen der Lösung zur Kristallisation. Man erhält gelbe, rhomboedrische Kristalle, die luftbeständig sind (s. Rammelsberg)[1]).

Dieser Körper wurde dargestellt in der Absicht Zinkuranat (ZnU_2O_7) herzustellen. Wertheim[2]) hatte nämlich beobachtet, dass viele komplexe Uranylacetate z. B. Na-, K-, Ba-, Mg-Uranylacetat beim Erhitzen an der Luft in die betreffenden Diuranate übergingen. Da nun eine ganze Anzahl Schwermetalluranylacetate bekannt sind, schien dies ein Weg, um zu Schwermetalldiuranaten zu gelangen.

Uranate.

1. *Kaliumuranat.* $K_2U_2O_7 \cdot 3 H_2O$.

Fällt man Uranylnitratlösung mit Kalilauge im Ueberschuss, so entsteht ein gelblicher, voluminöser Niederschlag, der sich schlecht

[1]) Ber. Kgl. Preuss. Ak. 1884, 857; Jahresber. d. Ch. 1884, 421.
[2]) Journal f. prakt. Ch. 29, 207.

filtrieren lässt. Bei 100° getrocknet hat er obige Zusammensetzung[1]) und stellt eine orangefarbige Masse dar. In Wasser ist das Kaliumuranat wie auch die andern Alkaliuranate nicht löslich, dagegen sehr leicht in Mineralsäuren und auch in Essigsäure.

Eine Analysse wurde nicht ausgeführt, da es sehr zweifelhaft ist, ob ein Körper wie das auf nassem Wege dargestellte Kaliumuranat (und auch die andern Alkaliuranate) in bestimmten und wohldefinierten Hydratformen vorkommt (s. das Urantetroxyd, dem die Alkaliuranate in bezug auf die Abscheidungsform sehr ähnlich sind). Uebrigens spielte die genaue Zusammensetzung der Uranate gar keine Rolle, da sie nur zur Herstellung von Uranyldoppelsalzen verwendet wurden, wobei höchstens Nitratreste störend gewesen wären; die durch Auswaschen so weit als irgend möglich entfernt wurden.

2. *Lithiumuranat*, $Li_2U_2O_7 \cdot nH_2O$.

Aus Uranylnitrat mit überschüssigem LiOH (dieses durch Auflösen von Lithiumkarbonat in Schwefelsäure, Fällung der schwefelsauren Lösung mit Barytwasser und Konzentrieren der Lösung unter Luftabschluss in einer Retorte). Farbe und Löslichkeitsverhältnisse wie bei den übrigen Alkaliuranaten. Unterscheidet sich von diesen aber durch die Zersetzlichkeit in heissem Wasser, indem sich LiOH und Uransäure bilden (Zimmermann)[2]). Die Fällung musste deshalb in der Kälte vorgenommen werden.

Schwermetalluranate.

Von Schwermetallsalzen der Uransäure wurden bisher nur beschrieben das Silberuranat (Alibegoff)[3]), das dieser Autor durch Zusammenschmelzen von Kaliumuranat $K_2U_2O_7$ mit Silbernitrat erhielt. Das Präparat wird als gelbroter, amorpher, in Wasser unlöslicher Körper beschrieben, dem die Formel $Ag_2U_2O_7$ zukommt. Derselbe Autor hatte auch versucht, Silberuranat auf nassem Wege aus Silberoxyd und Uranylnitratlösung darzustellen; er macht aber über diese Versuche die Bemerkung, dass es unmöglich sei auf nassem Wege zu konstant zusammengesetzten Uranaten des Silbers zu

[1]) Patera: J. prakt. Ch. 51 (1850) 125.
[2]) Ann. 213 (1882) 290.
[3]) Ann. 233 (1886) 125.

gelangen. Ferner beschreibt Ditte[1]) ein Bleiuranat, das er durch Zusammenschmelzen von U_3O_8 mit Bleichlorat als gelbes Pulver von der Zusammensetzung $2\,UO_3 \cdot 3\,PbO$ erhalten haben will.

Tammann[2]) beschreibt in seiner Arbeit „Ueber die Entstehung normaler Uranate beim Erhitzen von UO_3 mit Metalloxyden" eine ganze Reihe von Schwermetalluranaten, z. B. Zn-, Cd-, Hg-, Pb-, Fe-Uranat. Er interessiert sich aber vor allem für die Geschwindigkeit dieser Reaktion; stellt deshalb die Körper nicht rein dar und sagt nur, sie könnten rein erhalten werden durch längeres Erhitzen der Gemische. — Da bisher also noch keine Schwermetalluranate auf nassem Weg dargestellt worden sind, wurde eine systematische Untersuchung in dieser Richtung vorgenommen.

Die Darstellung wurde nach drei verschiedenen Methoden versucht:

1. Umsetzung von Bariumdiuranat mit Metallsulfat.
2. Umsetzung von Silberuranat mit Metallchlorid.
3. Umsetzung von Metallhydroxyd oder -oxyd mit Uranylnitrat oder Uranylacetat.

ad 1. Bariumdiuranat wurde wie die Alkaliuranate gewonnen durch Fällen von Uranylnitratlösung mit Barytwasser; der entstehende gelbe, amorphe Niederschlag wurde mit heissem Wasser dekantiert und ausgewaschen bis er annähernd frei von Fremdionen war. Wurde dieser Niederschlag mit Metallsulfatlösungen digeriert, so änderte sich seine Farbe kaum, auch diejenige der überstehenden Flüssigkeit nicht; in dieser war kein Uran nachzuweisen. Die Schwermetalluranate zeigten sich also wider Erwarten als schwerlösliche Körper; womit natürlich diese Methode unbrauchbar wurde, denn eine Trennung des Uranates vom ausgefällten Ba-Sulfat war unmöglich. Dass wirklich Umsetzung zwischen Ba-Uranat und Metallsulfat stattfand, konnte dadurch bewiesen werden, dass es gelang, mit einem Ueberschuss von Ba-Uranat und bei genügend langer Digestionszeit das Filtrat völlig sulfatfrei zu bekommen.

Es wurden untersucht: Zn-, Cd-, Fe-, Co-, Ni- und Cu-Sulfat. Einzig das Kupfersulfat verhielt sich anders. Die gelbe Farbe des Niederschlages ging schon nach wenigen Sekunden in ein dunkles Olivgrün über; die überstehende Lösung wurde blaugrün und es

[1]) Jahresber. d. Ch. 1884, 420.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 156 (1926), 20.

liess sich darin Uran nachweisen. Beim Eindampfen gab diese Flüssigkeit eine hellgrüne, völlig klare, glasartige Masse, die beim Abkratzen vom Uhrglas in kleine, glänzende Splitterchen zerfiel. Eine Analyse wurde nicht vorgenommen.

ad. 2. Dieses Verfahren ist auch unbrauchbar; es hätte übrigens noch den Nachteil, dass das Ausgangsmaterial (das auf nassem Wege dargestellte Silberuranat) kein konstant zusammengesetzter Körper ist. Es wurde zwar versucht, mit Ammoniak das Silberchlorid herauszulösen, dabei ging aber ein Teil des schon gebildeten Metalluranates in Ammoniumuranat über. Von den untersuchten Metallen verhielt sich nur das Eisen abweichend. Versetzt man nämlich eine Aufschlämmung von Silberuranat mit Eisenchloridlösung, so entsteht sofort eine braun gefärbte Lösung, die das Silberchlorid in äusserst fein verteilter Form enthält. Beim Zentrifugieren (da Filtrieren nicht half) erhielt man eine dunkelbraune, klare Lösung, die die typischen Merkmale eines Kolloides zeigte. Bei längerem Stehen schied diese Flüssigkeit noch einmal einen weisslichen Niederschlag ab, und erschien nun ganz wasserklar.

ad. 3. Nach dieser Methode konnten Uranate hergestellt werden.

Darstellung von *Zinkuranat*: Das benötigte Zinkhydroxyd wurde aus Zinknitratlösung durch Fällen mit der berechneten Menge 2n-Natronlauge gewonnen. Der mit kaltem Wasser dekantierte und ausgewaschene Niederschlag wurde in einer Porzellanschale mit überschüssigem Uranylnitrat versetzt. Dass schon in der Kälte Umsetzung stattfand, zeigte sich an der Farbveränderung des Hydroxydes; um diese Umsetzung zu beschleunigen, wurde auf dem siedenden Wasserbad unter häufigem Umrühren weiter digeriert. Dabei wurde genau darauf geachtet, dass die überstehende Flüssigkeit stets gelb blieb, d. h. überschüssiges Uranylnitrat enthielt. Nach ungefähr 6 Stunden Digestionszeit war alles Hydroxyd in eine einheitlich hellgelb aussehende, lockere Masse übergegangen, die mit heissem Wasser dekantiert und ausgewaschen wurde bis zum Verschwinden der Uranreaktion im Waschwasser. Das bei 100° getrocknete Produkt sah hell orangefarbig aus. In bezug auf die Farbveränderungen, die die Uranate beim Trocknen durchmachten, wurde hier und später übereinstimmend folgendes beobachtet:

Die noch nassen Niederschläge sahen meistens gelb aus, in der Hitze wurden sie rotstichig, und zwar in der Regel um so intensiver, je höher man die Temperatur wählte. Eine Probe Zn-Uranat, die

bei sehr hoher Temperatur (350° C) im Trockenofen erhitzt worden war, zeigte allerdings (soweit sie nicht schon zersetzt war) wieder eine hellere Farbe; ein sehr blasses Orange, fast grau. Nach dem Erkalten ging die rote Farbe jeweilen wieder etwas zurück; aber der ursprüngliche helle Ton wurde nie mehr erreicht. Ferner war es durchaus nicht gleichgültig, ob man die Substanz zuerst an der Luft und dann erst bei höherer Temperatur trocknete oder schon von Anfang an bei höherer Temperatur. Die luftgetrockneten Substanzen zeigten die Rotfärbung nicht in der Intensität wie die vom Filter weg sofort erhitzten. Die Analyse dieses und der später hergestellten Zn-Uranate wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt:

1. In stark essigsaurer Lösung (40 cm³ Eisessig auf 250 cm³ Lösung) wurde das Zn mit H_2S gefällt (Biltz)[1]). (Alle dargestellten Uranate sind selbst in verdünnter Essigsäure löslich.) Das nach dieser Methode erhaltene Zinksulfid liess sich sehr leicht filtrieren und wurde als Oxyd gewogen. Das Uran wurde im Filtrat in der gewohnten Weise als Ammoniumuranat gefällt. Diese Methode hat aber den grossen Nachteil, dass die beträchtliche Menge Essigsäure vor der Uranfällung restlos entfernt werden muss, da sonst das Uran nicht quantitativ ausfällt. Um dies zu vermeiden, wurde

2. das Zink auch in schwach essigsaurer Lösung gefällt. Dabei wurde, um den Niederschlag in gut filtrierbarer Form zu bekommen, 0,05 bis 0,1 gr Quecksilberchlorid zugesetzt, und der Niederschlag nachher geglüht (Biltz).

3. Bestimmung von Zink in schwach schwefelsaurer Lösung (Friedheim)[2]). Traedwell verwirft zwar diese Methode als unbrauchbar. Die einzige, von uns ausgeführte Bestimmung ergab, dass das Zn nicht quantitativ ausgefällt wird; womit natürlich nichts gegen die Methode gesagt sein soll.

Die Analyse des eben beschriebenen Zinkuranates wurde in stark essigsaurer Lösung vorgenommen; sie ergab:

Angew. Menge	gr Zn O	% Zn O	$\frac{\%\ Zn\ O}{81,4}$	= 0,0624
0,1597 gr	0,0083	5,1		
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\%\ UO_3}{286,2}$	= 0,2519
	0,1126	70,5		

[1]) Quant. Analyse, S. 82.
[2]) Leitfaden für d. quant. Analyse 6. Aufl., S. 284.

Das Verhältnis der Molekularprozente würde für ein Tetrauranat sprechen; jedoch sind dafür die theoretischen Werte:

$$ZnO = 6{,}69\,\%$$
$$4\,UO_3 = 93{,}31\,\%$$

Für den beträchtlichen, an 100% fehlenden Teil wurden Wasser und Alkali verantwortlich gemacht. Das Uranat wurde deshalb bei 250° entwässert, wobei die schon beschriebenen Farbveränderungen beobachtet wurden.

Es verloren 0,4868 gr nach 2 Std. : 0,0204 gr
nach weiteren 2 Std. : 0,0008 *gr*
zusammen also 0,0212 gr H_2O
$= 4{,}3\%\ H_2O$

Nickeluranat: Wurde genau nach derselben Methode dargestellt wie das Zn-Uranat. Nach etwa 6stündiger Digestionszeit war das grünliche Nickelhydroxyd ganz in gelbes Uranat übergegangen. Dieses wurde nun gleich von Anfang an bei 250° entwässert. Das Nickel wurde in schwach essigsaurer Lösung als Nickeldimethylglyoxim gefällt; beim Trocknen wurde der Niederschlag allerdings etwas missfarben, so dass der Wert für Nickel wahrscheinlich nicht ganz zuverlässig ist.

Angew. Menge	gr Ni-Dimethylgl.	% NiO	$\frac{\%\ NiO}{74{,}7} = 0{,}0668$
0,2656	0,0585	5,0	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\%\ UO_3}{286{,}2} = 0{,}2756$
	0,2056	79,1	

Das Verhältnis der Molekularprozente deutet auf ein Tetrauranat, jedoch sind auch hier die theoretischen Werte dafür viel höher.

Für $NiO \cdot 4\,UO_3$ ist $NiO = 6{,}23\%$
$4\,UO_3 = 93{,}79\%$.

Cadmiumuranat I: Herstellung wie bei den schon beschriebenen Uranaten. Auffallend war, dass die Reaktion viel leichter vor sich ging (es wurde deshalb auch weniger lange digeriert) und dass die Farbe dieses Uranates schon von Anfang an ziemlich dunkler war als die der andern Uranate.

Das Cadmium wurde in schwefelsaurer Lösung als Sulfid gefällt und als Sulfat gewogen. Man erhielt:

Angew. Menge	gr $CdSO_4$	% CdO	$\frac{\% \text{ CdO}}{128,4} = 0,1411$
0,1870 gr	0,0490	18,0	
0,2444 gr	0,0616	17,8	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\% \text{ } UO_3}{286,2} = 0,2819$
	0,1480	80,6	
	0,1891	80,5	

Dieser Körper scheint ein Diuranat zu sein; es sprechen dafür nicht nur das Verhältnis der Molekularprozente, sondern auch die Uebereinstimmung der Analysenzahlen mit den theoretischen Werten. Es berechnet sich nämlich für $CdO \cdot 2\ UO_3$: CdO = 18,32% und $2\ UO_3$ = 81,67%

Auffallen muss schon hier, dass man durch verschieden lange Digestionszeit verschieden saure Salze erhält.

Nach diesen ersten Misserfolgen wurde der Herstellung der Hydroxyde (speziell Zink) vermehrte Aufmerksamkeit geschenkt. Es wurden die basischen Salze, die man erhält durch Fällen von Zinksulfat oder Zinknitrat mit einer ungenügenden Menge Natronlauge oder Ammoniak (1 Mol.) auf ihren Alkaligehalt geprüft; sie waren alle nicht alkalifrei.

Schliesslich stellte man Zinkhydroxyd nach einer von Feitknecht[1]) beschriebenen Methode dar. Sehr verdünnte Zink*nitrat*lösung wird unter starkem Umrühren durch die berechnete Menge NaOH gefällt. Der so dargestellte Körper soll beim Auswaschen praktisch frei von Fremdionen werden.

Mit diesem Hydroxyd wurden neue Versuche zur Herstellung von Zinkuranat unternommen; dabei wurden vor allem die Reaktionsdauer und die Temperatur variiert, während die Mengenverhältnisse immer so blieben, dass ein beträchtlicher Ueberschuss von Uranylnitrat vorhanden war.

1. Versuch: Reaktionsdauer = 2mal 24 Stunden in der Kälte unter häufigem Umrühren. Trocknen bei 200°. In der Farbe ähnlich dem schon dargestellten Zn-Uranat; jedoch in Essigsäure auffallend schwierig löslich. Während sich Uranate sonst schon in der Kälte glatt in Essigsäure lösen, konnte dieses Produkt erst durch Erwärmen restlos in Lösung gebracht werden. Die Analyse wurde in stark essigsaurer Lösung vorgenommen; sie ergab ziemlich unwahrscheinliche Werte.

[1]) Helv. Chim. Acta XIII (1930), 319.

Nach diesen neuerlichen Misserfolgen wurde in dem Zinkuranat aus Versuch I eine definitive Wasserbestimmung durch Verbrennung vorgenommen. 0,3220 gr Uranat verloren beim Erhitzen im elektrischen Tiegelofen bis zur Gewichtskonstanz (nach ca. 2 Std.) 0,0147 gr an Gewicht, dies sind 4,5%. Um den Wassergehalt zu ermitteln muss von diesem Wert noch das Gewicht des abgegebenen Sauerstoffes in Abzug gebracht werden. Dieses berechnet sich nach der Gleichung: $3\,[Zn\,O \cdot 5\,UO_3] \longrightarrow 3\,ZnO + 5\,U_3O_8 + 5\,O$ zu 1,76%. (Es ist übrigens gleichgültig, welches Uranat zur Berechnung herangezogen wird, da vom Di- bis zum Heptauranat alle gleichviel Sauerstoff abgeben). Der Wert für Wasser dürfte also etwa 2,8% sein.

Ferner wurde im Zn-Uranat I eine Alkalibestimmung vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden in einer neutralen Lösung die beiden Metalle mit selbsthergestelltem Schwefelammonium gefällt und im Filtrat das Natrium als Sulfat bestimmt.

0,3596 gr Uranat gaben 0,0101 gr $Na_2SO_4 = 1{,}22\%\ Na_2O$.

Cadmiumuranat II: Das Cadmiumhydroxyd wurde nach derselben Methode hergestellt wie das Zinkhydroxyd, d. h. durch Eintropfenlassen der berechneten Menge NaOH in eine sehr verdünnte Cadmiumchloridlösung, die während der Reaktion stark umgerührt wurde. 6,5 gr dieses Hydroxydes wurden mit überschüssigem Uranylnitrat 2 Tage in der Wärme digeriert und der Niederschlag bei 200° getrocknet; dabei war auch hier wie schon das erste Mal auffällig, dass Cadmiumuranat viel weniger Wasser enthält und dieses viel leichter abgibt als Zinkuranat.

Die in schwefelsaurer Lösung vorgenommene Analyse ergab:

Angew. Menge	gr $CdSO_4$	% CdO	$\frac{\%\ CdO}{128{,}4} = 0{,}0264$
0,4562 gr	0,0251	3,4	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\%\ UO_3}{286{,}2} = 0{,}3305$
	0,4124	94,6	

Bei diesem Uranat, wie auch beim Cd-Uranat I dürften die an 100% fehlenden 2% resp. 1,4% auf Kosten von Wasser und Alkali zu setzen sein; eine Untersuchung wurde nicht vorgenommen, denn das beim Zinkuranat erhaltene Resultat macht diese Annahme ziemlich wahrscheinlich.

An den beiden Cadmiumuranaten lässt sich der Einfluss, den die Digestionszeit auf die Zusammensetzung der Uranate hat, sehr gut nachweisen; das durch etwa 4stündige Digestion hergestellte Cadmiumuranat I ist ein Diuranat, während im Cadmiumuranat II (2 Tage digeriert) auf 1 Mol. CdO ungefähr 12 Mol. Uransäure kommen.

Es wurde auch versucht an die Cadmiumuranate und an das Nickeluranat Ammoniak bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen anzulagern. Man konnte jedoch dabei weder eine Farbveränderung, noch eine von blossem Auge wahrnehmbare Volumvergrösserung feststellen; auch eine wesentliche Temperaturerhöhung trat nicht ein. Die nach maximal 6stündiger Ammoniakeinleitung aufgenommene Menge schwankte zwischen 1,3 und 2,4 Mol. pro 1 Mol. Uranat.

Uranate aus Metalloxyd.

Da die aus Hydroxyd hergestellten Uranate unvermeidlich alkalihaltig sind, wie sich im Laufe der Untersuchung herausgestellt hatte, wurde versucht, Uranate aus Metalloxyd und überschüssigem Uranylnitrat darzustellen. Man begann dabei wieder mit

Zinkuranat: Da die Herstellungsart des käuflichen Zinkoxydes nicht bekannt war, wurde dieses zuerst auf einen eventuellen Alkaligehalt geprüft; dabei ergab sich, dass es in der Tat etwa 2% Na_2O enthält. Man stellte deshalb selbst Zinkoxyd her, und zwar durch Verbrennen von reinstem Zinkstaub an der Luft. Die Verbrennung wurde in einem grossen Porzellantiegel unter stetem Umrühren der Substanz vorgenommen; durch stundenlanges starkes Erhitzen mit einem Teclu-Brenner erhielt man eine grau-weisse, auch unter dem Mikroskop einheitlich aussehende Substanz. Das erhaltene Oxyd wurde im Mörser zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben. Fraglich war jetzt nur, ob dieses bei hoher Temperatur hergestellte Oxyd überhaupt noch mit Uranylnitrat reagieren werde. Ein Vorversuch, der mit einer kleinen Menge Substanz angestellt wurde, zeigte aber, dass Reaktion sogar in der Kälte und dazu noch mit überraschender Schnelligkeit stattfand. Es wurde deshalb sogleich eine grössere Menge Zinkoxyd (1,9 gr) mit überschüssigem Uranylnitrat digeriert. Am Anfang gab man 5 gr Uranylnitrat zu, die für den ersten Tag, an dem man ca. 9 Stunden digerierte, ausreichten. Nachdem man über Nacht hatte stehen lassen, konnte man am Morgen eine starke

Aufhellung der überstehenden Flüssigkeit konstatieren; es wurden deshalb noch 3 gr Uranylnitrat zugegeben und im Verlauf dieses Tages noch einmal 2 gr im ganzen also 10 gr. Den Gang der Reaktion kontrollierte man durch von Zeit zu Zeit entnommene, mikroskopisch untersuchte Substanzproben. Dabei wurde folgendes beobachtet: Nach relativ kurzer Zeit war die Hauptmenge des ZnO in eine gelbe, amorphe, ziemlich feinteilige Masse übergegangen. Zugleich hatten sich aber gröbere, orange gefärbte Partikel gebildet, die sich in ziemlicher Menge am Boden der Porzellanschale absetzten. Durch Zerstossen von einigen dieser Teilchen konnte festgestellt werden, dass sie nur oberflächlich gefärbt und im Innern noch die grau-weisse Farbe von Zinkoxyd zeigten; sie waren offenbar durch Zusammenbacken von ZnO entstanden und hatten deshalb nur an der Oberfläche in Reaktion treten können. Die Teilchen wurden soweit wie möglich zerdrückt und weiterdigeriert um sie ganz in Uranat überzuführen. Es konnte aber nicht mit völliger Sicherheit festgestellt werden, ob die Teilchen nach Anzahl und Grösse wirklich abgenommen hatten; auf jeden Fall gelang es durch Digerieren nicht, sie gänzlich zum Verschwinden zu bringen. Inzwischen hatte ein neues, bisher noch nie beobachtetes Phänomen die Aufmerksamkeit auf sich gezogen: die gelbe amorphe Masse war nämlich kristallinisch geworden. Bis zum Schluss der Reaktion hatte sich die ganze Masse in einen schweren und zähen Kristallbrei umgewandelt, der aus sehr gut ausgebildeten, gelben Rhomboedern bestand. Die Masse wurde dann solange mit Wasser geschlämmt, bis der grösste Teil der orange gefärbten Teilchen entfernt war. Darauf liess man an der Luft trocknen. Man erhielt so einen Körper, der nur noch in ganz unbedeutendem Masse verunreinigt war. Die bei 200° C ausgeführte Trocknung bewirkte keine Farbveränderung; 8,6350 gr Substanz verloren dabei 0,0280 gr Wasser. Die in stark essigsaurer Lösung vorgenommene Analyse ergab:

Angew. Menge	gr ZnO	% ZnO	$\frac{\% \text{ ZnO}}{81{,}4} = 0{,}2714$
0,5450	0,1204	22,1	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\% \text{ } UO_3}{286{,}2} = 0{,}2725$
	0,4350	78,0	

Für ein Monouranat sind die entsprechenden Werte:

$ZnO = 22{,}10\ \%$

$UO_3 = 77{,}86\ \%$

Schon während diesem Versuch war ein zweiter unter genau gleichen Bedingungen angesetzt worden. Die Reaktion verlief diesmal insofern anders, als es nicht gelang, das Uranat kristallisiert zu erhalten. Dies erschwerte natürlich die Entfernung von nicht umgesetztem Zinkoxyd sehr; dazu kam noch, dass dieses Uranat viel dunkler gefärbt war, als das vorige. In der zur Analyse bestimmten, schwefelsauren Lösung blieben dann auch 0,8% der Einwage ungelöst zurück, und dieses ungelöste Material erwies sich als Zinkoxyd. Getrocknet wurde das Uranat bei 200°; dabei verloren 8,7738 gr Substanz 0,0467 gr Wasser. Die Analyse lieferte folgende Werte:

Angew. Menge	gr ZnO	% ZnO	$\frac{\%\ ZnO}{81,4} = 0,261$
0,3850 gr	0,0820	21,3	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\%\ UO_3}{286,2} = 0,274$
	0,2973	78,5	

Dieser Körper scheint auch ein Monouranat zu sein. Mit diesem Versuche wurden die Bemühungen zur Darstellung eines wohldefinierten Zinkuranates aufgegeben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es wohl schwerlich gelingen dürfte, auf diesem Wege zu einem konstant zusammengesetzten Körper zu gelangen. Die einzige Ausnahme (das kristallisierte Uranat, das aber nicht reproduziert werden konnte) spricht durch ihre Zufälligkeit eher zugunsten dieser Behauptung als gegen sie.

Cadmiumuranat: Das Oxyd wurde wie dasjenige von Zink durch Verbrennen von Cadmiummetall an der Luft gewonnen. Das in einem grossen Porzellantiegel befindliche Cadmium wurde auf dem Gebläse erhitzt, es verbrannte dabei zu einem dunkelbraunen, sehr feinen Pulver. Bei dem ersten Versuch zur Darstellung von Uranat wurde nach zweitägiger Digestion ein einheitlich aussehendes Produkt erhalten. Der Gang der Reaktion war hier infolge des grossen Farbunterschiedes von Ausgangsmaterial und Uranat besonders leicht zu verfolgen. 8,8184 gr dieses Körpers wurden bei 200° getrocknet; sie verloren dabei 0,0079 gr H_2O. Die erste Analyse wurde nach einer neuen Methode durchgeführt. In schwefelsaurer Lösung wurde zuerst das Uran mit viel überschüssigem Ammoniak gefällt und im Filtrat das Cadmium durch Schwefelwasserstoff.

Die Gefahr dieser Methode lag darin, dass der Ammoniumuranatniederschlag einen mehr oder weniger grossen Teil des zugleich entstehenden Cadmiumniederschlages occludieren konnte, wodurch der Wert für Uran zu hoch und derjenige für Cadmium zu niedrig geworden wäre. Man erhielt:

Angew. Menge	gr U_3O_8	% UO_3
0,2534 gr	0,2323	93,40%

Da man diesen sehr hohen Wert für wenig wahrscheinlich hielt, wurde auf die Bestimmung des Cadmiums verzichtet; dafür aber eine Kontrollanalyse nach der alten Methode durchgeführt.

Angew. Menge	gr $CdSO_4$	% CdO	$\frac{\%\ CdO}{128,4} = 0,0412$
0,4379	0,0376	5,3	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\%\ UO_3}{286,2} = 0,3249$
	0,3999	93,04	

Die neue Methode ist offenbar doch brauchbar, denn die beidenWerte liegen nur um Weniges ausserhalb der Fehlergrenze.

Das Verhältnis CdO : UO_3 ist 1 : 7,88; es scheint sich also um Octouranat zu handeln.

Diese Substanz wurde bei hoher Temperatur im Wasserstoffstrome reduziert. Die Reduktion, von der man ursprünglich nur qualitative Ergebnisse erhofft hatte, wurde aber ungewollt zu einer exakten Kontrolle der gewonnenen Analysenresultate. Die Reduktion, die im elektrischen Ofen bei 800—900° vorgenommen wurde, dürfte nach folgendem Schema vor sich gehen:

$$CdO \cdot n\,UO_3 + (n+1)H_2 \longrightarrow Cd + n\,UO_2 + (n+1)H_2O.$$

In der Tat beobachtete man auch während des Versuches eine reichliche Wasserbildung, mit deren Aufhören man die Reduktion vollständig glaubte. Im Rohr hatte sich nicht weit vom Schiffchen ein Metallspiegel abgesetzt, der quantitativ gelöst wurde und sich als Cadmium erwies. Im Schiffchen war eine dunkle Masse zurückgeblieben, die als Urandioxyd angesehen wurde. Diese Vermutung erhielt eine gute Bestätigung durch die Tatsache, dass der auf UO_3 berechnete Wert mit demjenigen der Analyse übereinstimmte:

Angew. Menge	Sublimiertes Metall:	gr $CdSO_4$	% CdO
0,4592		0,0407	5,4
	Schiffchenrückstand:	gr UO_2	% UO_3
		0,4040	93,2

Die wechselnde Zusammensetzung aller bisher hergestellten Produkte lässt sich vielleicht auf Rechnung der bei der Reaktion entstehenden Salpetersäure setzen, indem diese eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung von schon gebildetem Uranat bewirkt. Das Reaktionsschema würde demgemäss etwa so aussehen:

$$CdO + n\,UO_2(NO_3)_2 + n\,H_2O \longrightarrow CdO \cdot n\,UO_3 + 2n\,HNO_3$$
$$CdO \cdot n\,UO_3 + 2\,HNO_3 \longrightarrow Cd(NO_3)_2 + n\,UO_3 + H_2O$$
$$CdO + n\,UO_2(NO_3)_2 + (n\text{-}1)H_2O \longrightarrow Cd(NO_3)_2 + n\,UO_3 + 2(n\text{-}1)HNO_3$$

Um diese Zersetzung nach Möglichkeit zu verhindern, wurde versucht, Cadmiumuranat aus *Uranylacetat* und Cadmiumoxyd darzustellen. Man verzichtete bei diesem Versuche auch darauf durch eine lange Digestion alles Cadmiumoxyd zur Umsetzung zu bringen; man digerierte nur ungefähr eine Stunde und trennte das nach dieser Zeit umgesetzte Material von nicht umgesetztem Oxyd mittelst der schon beschriebenen Methoden. Die Farbe dieses Uranates war eher etwas heller als die der früher dargestellten.

Analysenergebnisse:

Angew. Menge	gr $CdSO_4$	% CdO	$\frac{\%\ CdO}{128,4} = 0,0794$
0,1658 gr	0,0193	10,2	
	gr U_3O_8	% UO_3	$\frac{\%\ UO_3}{286,2} = 0,3123$
	0,1509	89,4	

$$CdO : UO_3 = 1 : 3,93$$

Ein Salz von der Formel $CdO \cdot 4\ UO_3$ enthält: CdO = 10,12%
$4\ UO_3$ = 89,89%

Kupferuranat: Es wurde das in der organischen Elementaranalyse gebräuchliche Kupferoxydpulver verwendet. Zur Reinigung wurde das Oxyd im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert, dieses mit Wasser gewaschen und im Sauerstoffstrom wiederum in Oxyd zurückverwandelt. Die Digestion mit Uranylnitrat nahm einen etwas andern Verlauf als in den Fällen bisher. Auffallend war besonders, dass die sonst immer gelbe Lösung sich nach und nach grün färbte; ferner dass die Farbe des Uranates dunkelgrün war und dass die feste Substanz allgemein noch nie ein derart uneinheitliches Aussehen gezeigt hatte. Man konnte (besonders gut unter dem Mikroskop) schwarze, graue, rote, gelbe und grüne Teilchen sehen. Weder durch langes Digerieren noch durch Schlämmen konnte eine ganz einheitliche Substanz gewonnen werden. Eine Analyse der grünen Teilchen,

die immerhin den Hauptanteil der Masse ausmachten, ergab folgendes Resultat:

Angew. Menge	gr CuO	% CuO
0,1352	0,0635	46,9

Die grüne Lösung, von der ein Teil durch nochmaliges Digerieren mit Kupferoxyd möglichst arm an überschüssigem Uranylnitrat gemacht worden war, lieferte beim Eindampfen einen grünen (bedeutend heller als die abgeschiedenen Teilchen) kristallinischen Körper, der 45,6% CuO enthielt.

Nickeluranat: Das Oxyd wurde diesmal nicht aus Metall selbst, sondern aus reinstem, kobaltfreiem Nickelnitrat dargestellt. Nach etwa 8stündiger Digestion wurde der erhaltene Körper untersucht; er erwies sich als gänzlich uranfrei. Um wenn möglich doch ein Uranat zu bekommen, wurde noch zwei Tage weiterdigeriert; der Erfolg blieb aber aus.

Quecksilberuranat: Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers lieferten auch ungünstige Ergebnisse.

Schliesslich wurde noch ein Versuch angesetzt zur Darstellung von Uranaten im Einschlussrohr. Man wählte dazu Cadmiumoxyd, das wegen seiner dunklen Farbe besonders geeignet ist. 0,5 gr davon wurden mit einer Lösung von 8 gr Uranylnitrat im Rohr eingeschmolzen und probeweise einen Tag lang auf 200° erhitzt. Während dieser Zeit war nur ein kleiner Teil des Oxydes in Uranat übergegangen; die Hauptmenge war durch Zusammenbacken der Reaktion entzogen worden. Man öffnete deshalb das Rohr und versuchte mit einem langen Glasstab die Masse, die sehr fest an der Wandung haftete, zu zerstossen. Beim erneuten eintägigen Erhitzen hatte sich aber dieselbe Erscheinung wiederholt und man musste wiederum öffnen. Als nach 3tägigem Erhitzen die Reaktion nicht mehr wesentlich weiter gegangen war, wurde der Versuch abgebrochen. Die Uranylnitratlösung war ziemlich grünstichig geworden.

C. **Verbindungen des fünfwertigen Urans.**

Uranpentachlorid. UCl_5.

Wurde hergestellt durch Chlorierung eines Gemisches von U_3O_8 und Zuckerkohle (1 : 4) bei dunkler Rotglut. Die Temperatur muss sehr genau innegehalten werden, da oberhalb und unterhalb keine Bildung von UCl_5 stattfindet. Um eine Trennung vom gleichzeitig

sich bildenden Tetrachlorid zu bewerkstelligen, wurde nach einem Verfahren gearbeitet, das Pimmer[1]) angibt.

Danach werden die anfänglich auftretenden weissen Oxychloride in einem besondern Rohr aufgefangen und erst nachher das eigentliche, mit Chlor gefüllte Sublimierrohr eingesetzt. Dieses ist durch einen Dreiweghahn mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, so dass man imstande ist, von Zeit zu Zeit die ganze Apparatur partiell zu evakuieren. Das leichter flüchtige Pentachlorid strömt dann in rotbraunen Schwaden ins Sublimierrohr, wo es sich langsam zu Boden setzt, während das Tetrachlorid im Reaktionsrohr zurückbleibt.

Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet für UCl_5
0,3660	0,2493	57,8	57,47%

D. **Verbindungen des vierwertigen Urans.**

1. *Urantetrafluorid.* UF_4.

Man löst Ammoniumuranat in überschüssiger Flussäure (es wurden Hartgummischalen angewendet), versetzt die gelbe Lösung mit Stannochlorid und erhitzt auf dem Wasserbad. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines sehr feinen, grünen Pulvers, das sich in der Schale zu Boden setzt. Nach einigen Stunden ist der grösste Teil des Urans als UF_4 abgeschieden; die dabei abgedampfte Flussäure muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Der Niederschlag lässt sich gut filtrieren und auswaschen, er besitzt, bei 50-60° getrocknet eine hellgrüne Farbe.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,0435 gr	0,0336	68,0	75,81%

Da nach Hermann die Verbindung Wasser enthalten soll, das erst über 200° entweicht, wurde eine andere Probe bei 150—160° getrocknet.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,2121 gr	0,1805	72,2	75,81%

Da dieses Resultat immer noch sehr schlecht war, musste vermutet werden, dass die Verbindung noch Ammoniak enthielte oder sogar eine Ammoniumverbindung sei; z. B. von der Formel $UF_4 \cdot NH_4F$, für die sich der Urangehalt zu 69,8%, der NH_3-Gehalt zu 4,8% berechnet. Eine Ammoniakbestimmung ergab:

[1]) Zur Charakterisierung des Uranpentachlorid. Diss. Zürich 1904.

Angew. Menge 0,1124 gr Vorgelegte $\frac{n}{10}$ HCl = 45,9 cm³

Verbrauchte $\frac{n}{10}$ NaOH = 42,5 cm³

$NH_3 = 2{,}15\%$

Um diesen Ammoniakgehalt ganz zu vermeiden, wurde an Stelle von Ammoniumuranat Uranylnitrat selbst genommen. Die Reduktion verlief allerdings bedeutend langsamer; aber man erhielt dasselbe grüne Pulver wie aus Ammoniumuranat. Eine sogar bei 180° getrocknete Probe dieses Körpers ergab bei der Analyse:

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,1713	0,1509	74,72	75,81

Um die etwas mühsame und wenig reine Produkte liefernde Reduktionsmethode zu umgehen, wurde auch versucht UF_4 durch Behandeln von UO_2 oder U_3O_8 mit Fluorwasserstoffsäure zu bekommen. Das entstehende Produkt ist aber so feinpulverig, dass es sich nicht filtrieren lässt.

2. *Uranokaliumfluorid.* $UF_4 \cdot KF$.

Nach Bolton[1]) wurde eine Lösung von Uranylkaliumfluorid mit Ameisensäure versetzt und einige Zeit dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Bolton schreibt, dass dabei allmählich alles Uran als UF_4KF abgeschieden werde; wir konnten aber nach ca. 12stündiger Belichtung nur eine sehr geringe Abscheidung eines grünen Pulvers konstatieren. Die bei 100° getrocknete Substanz stellt ein hellgrünes, sehr feines Pulver dar. Die erhaltene Menge reichte gerade hin, um eine Aufnahme machen zu können; eine zuverlässige Analyse konnte damit nicht ausgeführt werden.

3. *Uranokaliumfluorid.* $UF_4 \cdot 4\,KF$.

Um ein Uranodoppelfluorid zu erhalten, das leicht in grösserer Menge hergestellt werden konnte, wurde versucht, Urantetrafluorid mit saurem Kaliumfluorid zusammenzuschmelzen. In einem Platintiegel wurden ca. 0,5 gr UF_4 mit überschüssigem Kaliumbifluorid gemischt und die Mischung unter Umrühren langsam zum Schmelzen gebracht. Im Verlaufe von einigen Minuten löste sich alles Urantetrafluorid auf, so dass man eine ganz klare, grüne Schmelze erhielt. Um festzustellen, ob nicht Veränderungen eintreten würden, setzte man das Erhitzen noch ungefähr eine halbe Stunde fort. Dann liess

[1]) Ber. Preuss. Akad. 1866, 299; Jahresber. d. Ch. 1866, 212.

man erkalten, wobei das spez. schwerere Doppelsalz zu Boden sank, so dass die erstarrte Masse nur die weisse Farbe des überschüssigen Kaliumfluorides zeigte. Nach dem Herauslösen von überschüssigem Kaliumbifluorid erhielt man ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver, das bei 100° getrocknet dem $UF_4 \cdot KF$ sehr ähnlich sah.

	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	$UF_4 . 4\,KF$
0,1632	0,0840	43,71	43,59%

4. *Urantetrachlorid.* UCl_4.

Wurde nach Colani[1]) hergestellt durch Chlorierung von U_3O_8 in einem mit S_2Cl_2-Dämpfen gesättigten Chlorstrom. Die Reaktion beginnt bei Rotglut; man tut jedoch gut, die Temperatur etwas höher zu wählen, um das sich bildende Chlorid gleich absublimieren zu können. Die Chlorierung wurde in der schon beim UO_2Cl_2 beschriebenen Apparatur vorgenommen; nur befand sich jetzt am Anfang des Rohres ein mittelgrosser Destillierkolben, der das Schwefelchlorür enthielt und dessen Abflussrohr direkt mit dem grossen Glasrohr in Verbindung gebracht wurde. Durch den Hals des Kolbens wurde in einem bis dicht auf das Schwefelchlorür reichenden Glasröhrchen das Chlor zugeführt. Beim Beginn der Reaktion trat oft im letzten, aus dem Ofen herausragenden Teil des Rohres eine gelbliche Sublimation auf, die durch Erwärmen mit dem Bunsenbrenner nicht beseitigt werden konnte, also offenbar nicht Schwefel war, vielleicht aber irgend ein Hydrolysenprodukt des UCl_4 oder UCl_5, welches durch das an dieser Stelle nicht ganz vertriebene Wasser entstehen konnte.[2])

Das UCl_4, das in braunroten Dämpfen sublimiert, setzte sich direkt hinter dem letzten Brenner im Rohre ab, und zwar je nach der Temperatur, die dort herrschte und nach der Geschwindigkeit des Chlorstromes entweder an einer Stelle, ringförmig nach innen wachsend und sehr fest am Glase haftend oder dann als lockeres Material auf einer längern Strecke. Es bildet dunkelgrüne, gut ausgebildete Oktaeder. Zum Entfernen aus dem Rohr mussten wegen der grossen Hygroskopizität dieser Verbindung die schon beschriebenen Vorsichtsmassregeln ergriffen werden.

In Uebereinstimmung mit Colani konnte beobachtet werden, dass das im Schiffchen zurückbleibende, nicht angegriffene U_3O_8

[1]) Ann. Chim. Phys. (8) 12, (1907), 67.
[2]) Biltz u. Fendius: Z. f. anorg. Ch. 172, 386.

sich oft in schwarze, stark glänzende Kristalle verwandelt hatte. C. schreibt dies dem Feuchtigkeitsgehalt des Chlors zu.

Man liess im Chlorstrom erkalten und vertrieb zuletzt das Chlor mittelst eines Stickstoffstromes. Von einer Reinigung durch Umsublimieren wurde abgesehen, da nach Biltz[1]) das Glasrohr dabei so stark angegriffen wird, dass nur eine Verunreinigung des Präparates eintritt.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,1540 gr	0,1148	63,2	62,68%
Angew. Menge	gr AgCl	% Cl	Berechnet
0,1881 gr	0,2153	37,1	37,31%

$$\frac{\%\ U}{238{,}2} = 0{,}2653 \qquad \frac{\%\ Cl}{35{,}46} = 1{,}0480$$

$$U : Cl = 1 : 3{,}95.$$

5. *Uranokaliumchlorid.* $UCl_4 \cdot 2\ KCl$.

Darstellung analog derjenigen von Uranylkaliumchlorid. Nach Aloy[2]) verwendet man dieselbe Apparatur, die zur Darstellung von UCl_4 dient, nur bringt man hinter das Schiffchen mit dem U_3O_8 noch zwei weitere Schiffchen, die gut vorgetrocknetes KCl enthalten und auch auf Rotglut erhitzt werden. Das sublimierende UCl_4 setzt sich auf dem KCl ab; die Masse beginnt bald zu schmelzen infolge der Bildung von Doppelsalz. Die erkaltete Schmelze sieht hellgrün aus uns ist bedeutend weniger hygroskopisch als das UCl_4 selbst. Wegen der grossen Flüchtigkeit von Urantetrachlorid ist es hier leichter als bei der Uranylverbindung einen der Formel entsprechenden Körper (d. h. ohne Ueberschuss an KCl) zu erhalten:

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,1982 gr	0,1031	44,1	45,02%
	gr K_2SO_4	% K	Berechnet
	0,0706	16,0	14,77%

$$U : K = 1 : 2{,}2.$$

6. *Uranocäsiumchlorid.* $UCl_4 \cdot 2\ CsCl$.

Darstellung und Eigenschaften wie beim Uranokaliumchlorid. Das benötigte Cäsiumchlorid wurde aus Carbonat durch mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure und Trocknen bei 80° als rein weisser Körper erhalten.

[1]) Z. f. anorg. Ch. 172 (1928) 386.
[2]) Bull. soc. chim. 21 (1899) 264.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,3935 gr	0,1529	33,0%	33,24%
	gr AgCl	% Cl	Berechnet
	0,3579	29,9	29,68%

$$\frac{\%\,U}{238,2} = 0,1385 \qquad \frac{\%\,Cl}{35,4} = 0,8447$$

$$U : Cl = 1 : 6,09.$$

7. *Uranobromid.* UBr_4.

Nach Zimmermann[1]) und Colani[2]) durch Bromierung eines Gemisches von U_3O_8 mit Kohle bei hoher Temperatur. Zum Bromieren wird elementares Brom verwendet, das vorher mittelst konzentrierter Schwefelsäure getrocknet worden war. Die Apparatur ist genau dieselbe wie beim UCl_4, nur befindet sich in dem Destillierkolben Brom an Stelle von Schwefelchlorür. Das Brom wird im Wasserbad auf 60—70° erwärmt und durch einen Strom von gut vorgetrocknetem Stickstoff ins Rohr getrieben. Da das Urantetrabromid schwerer flüchtig ist als das Chlorid und auch hier die sofortige Absublimierung wünschenswert ist um noch unangegriffenes Oxyd auch in Reaktion treten zu lassen, wurde die Temperatur höher gewählt als beim Chlorid. Das Uranbromid sublimiert in braunen Dämpfen und setzt sich schon einige Zentimeter hinter dem Schiffchen im Rohre ab. Das Sublimat besteht aus ziemlich gut ausgebildeten, glänzenden Blättern, deren Farbe je nach der Dicke von Braun bis Schwarz wechselt. Die Substanz ist äusserst hygroskopisch; stösst an der Luft Nebel aus und löst sich unter starkem Zischen in Wasser zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,1827 gr	0,0905	42,0	42,69%
	gr AgBr	% Br	
	0,2425	56,5	57,30%

$$\frac{\%\,U}{238,2} = 0,1763 \qquad \frac{\%\,Br}{79,9} = 0,7071$$

$$U : Br = 1 : 4,02.$$

[1]) Ber. 14 (1881), 1934.
[2]) Ann. Chim. Phys. (8) 12 (1907), 74.

8. *Uranokaliumbromid.* $UBr_4 \cdot 2\,KBr$.

Durch Sublimieren von UBr_4-Dämpfen auf KBr (Aloy)[1]. Man erhält bei heller Rotglut eine grüne Schmelze des Doppelsalzes (dunkler gefärbt als die entsprechende Chlorverbindung), das bedeutend weniger hygroskopisch ist als das UBr_4 selbst. In Wasser löst es sich sehr leicht zu einer grünen Flüssigkeit. Es kann auch vorkommen, dass die Schmelze durch überschüssiges Brom, das festgehalten wurde, rot erscheint; nach längerem Liegen im Vakuumexsikkator verschwindet aber die rote Farbe wieder. Wegen der Schwerflüchtigkeit des UBr_4 gelang es auch hier (wie schon beim UO_2Cl_2) nicht, einen der Formel genau entsprechenden Körper zu bekommen. Die Analyse ergab zu wenig Uran und zu viel Brom, herrührend von überschüssigem Kaliumbromid.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,2284 gr	0,0673	25,0	29,92%
	gr AgBr	% Br	Berechnet
	0,3289	61,3	60,24%

U : Br = 1 : 7,2.

9. *Urandioxyd.* UO_2.

Wurde erhalten durch Reduktion von U_3O_8 oder UO_3 im Wasserstoffstrom bei ca. 900° (Biltz)[2]. Die Reduktion wurde im Porzellanrohr im elektrischen Ofen vorgenommen. Der so dargestellte Körper war ein braunes Pulver.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,2354 gr	0,2448	88,2	88,15%

Bei Versuchen, UO_2 durch Zersetzung von Uranylfluorid UO_2Fl_2 zu erhalten (Ditte)[3], konnten die Angaben dieses Autors durchaus nicht bestätigt werden. Er will nämlich durch Behandeln von U_3O_8 mit Flußsäure $UF_6 \cdot 2\,HF$ erhalten haben, eine Verbindung, die sich beim Erhitzen im offenen Platintiegel in UO_2 zersetze.

Wiederholt man diesen Versuch, so beobachtet man, dass aus U_3O_8 einerseits das grüne UF_4 sich bildet; andererseits ein weisser Körper entsteht, der aber auch beim vorsichtigsten Erhitzen im Platintiegel nicht in UO_2, sondern in U_3O_8 übergeht.

[1]) Bull. soc. chim. (3) 21 (1899), 265.
[2]) Z. f. anorg. Ch. 163 (1927), 257.
[3]) Compt. rend. 91 (1880) 115.

10. *Uranosulfat.* $U(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$.

Nach Wyrouboff[1]) wurde U_3O_8 mit Alkohol und überschüssiger konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad digeriert bis der grösste Teil des U_3O_8 umgesetzt war (vollständige Umsetzung konnte auch unter häufigem Rühren nicht erreicht werden). Darauf wurde der grösste Teil der überschüssigen Schwefelsäure abgedampft und der grüne Brei in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren von nicht angegriffenem U_3O_8 wurde mit Alkohol wieder gefällt und der Niederschlag bei 200° entwässert. Das wasserfreie Salz wurde in kaltem, H_2SO_4-haltigem Wasser gelöst und bei *18°* kristallisieren gelassen. Man erhielt tiefgrüne Kristalle.
0,1631 gr gaben 0,0787 gr U_3O_8 = 40,9 % U; Ber. = 41,47 %.

11. *Uranosulfat.* $U(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$.

Wurde nach Kohlschütter[2]) gewonnen durch Verreiben von Uranooxalat mit konzentrierter Schwefelsäure. Der entstehende graue Brei wird in Alkohol gegossen, wobei sich ein blaugrünes Pulver zu Boden setzt. Dieses wird zuerst mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen und zwischen Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Es sieht bedeutend heller aus als das Oktohydrat; die Farbe ist grünlichweiss.

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,2361 gr	0,1325	47,6	47,42%
	gr $BaSO_4$	% SO_4	
	0,2209	38,51	38,24%

$U : SO_4 = 1 : 2{,}00$.

12. *Uranosulfat,* wasserfrei $U(SO_4)_2$.

Das wasserfreie Sulfat ist mit Sicherheit nicht bekannt. Entwässerungsversuche ergaben, dass das Oktohydrat bei 68—87° 4 Mol. Wasser verliert. Diese Umwandlung ins Tetrahydrat wurde von Giolitti und Bucci[3]) unter dem Mikroskop beobachtet. Ferner soll das Oktohydrat bei 100° 6 Mol., bei 120° 6½ Mol. und bei 200° 7½ Mol. Wasser abgeben (Wyrouboff)[4]). Bei 300° schliesslich sei

[1]) Bull. soc. franç. minér. 32 (1909), 342.
[2]) Ber. 34 (1902) 3628.
[3]) Gazz. chim. ital. 35 II, 151 u. 162, 1905.
[4]) Bull. soc. franç. minér. 32 (1909) 342.

der Körper gänzlich wasserfrei; dabei trete jedoch schon teilweise Oxydation zu Uranylsulfat $UO_2(SO_4)$ ein. Eine bei 200° entwässerte Probe von Oktohydrat ergab:

	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	$U(SO_4)_2$
0,1046 gr	0,0674	54,5%	55,3%
			für $U(SO_4)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
			54,4%.

Der Körper entspricht also am besten der Formel $U(SO_4)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$.

E. **Verbindungen des dreiwertigen Urans.**

Von Verbindungen dieser Wertigkeitsstufe sind mit Sicherheit nur 3 bekannt; nämlich das Chlorid, das Bromid und ein Sulfat. Guichard[1]) hatte versucht, ein Trijodid herzustellen, was aber nicht gelang.

1. *Urantrichlorid:* Dieser Körper wurde dargestellt durch Reduktion von Urantetrachlorid im Wasserstoffstrom (Péligot[2]), Loebel[3]). Das Tetrachlorid war nach der schon beschriebenen Methode dargestellt worden. Da die Reduktion nur mit peinlich gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff gelingt, wurde folgende Apparatur aufgebaut: Der aus einer Bombe entnommene Wasserstoff wurde zuerst über ein auf Rotglut erhitztes Kupferdrahtnetz geleitet, gelangte dann durch ein U-Rohr mit Aetzkali, zwei Spiralwaschflaschen mit Schwefelsäure und einem (später 2) Rohr mit Phosphorpentoxyd in das eigentliche Reaktionsrohr; dieses war durch ein U-Rohr mit Chlorcalcium verschlossen. Später wurde die Apparatur noch erweitert durch Zwischenschaltung von zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallol-Lösung. Alle Verbindungen wurden durch Gummistopfen und neue Gummischläuche hergestellt.

Nachdem das Tetrachlorid unter Luftabschluss fein gepulvert worden war, wurde es möglichst rasch in die Apparatur gebracht und dann vorerst in der Kälte Wasserstoff durchgeleitet bis zur

[1]) Bull. soc. chim. (4) 3, 10, 1908.
[2]) Ann. chim. (3) 5. 20.
[3]) Ueber Halogenverbindung des Urans. Diss. Berlin 1907.

völligen Verdrängung der Luft. Darauf wurde langsam mit leuchtenden Flammen angeheizt; die Reduktion begann sofort, was sich durch eine kräftige Salzsäureentwicklung und Farbveränderung des Tetrachlorides zeigte. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung etwas zurückgegangen war, wurde die Temperatur bis zu schwacher Rotglut gesteigert; das Rohr bedeckte sich dabei mit einem Sublimat, das noch näher beschrieben werden soll. Schliesslich hörte die HCl-Entwicklung fast ganz auf, und man nahm deshalb an, dass die Reaktion ganz zu Ende gegangen sei. Im Schiffchen fand sich eine schwärzliche geschmolzene Masse vor, auf der sich feine, gelbliche Nädelchen befanden, die stellenweise zu Klümpchen verfilzt waren. Das Sublimat bestand am Ende des Rohres aus einem graugrünen, festhaftenden Pulver; dann kam weiter gegen das Schiffchen zu eine ebenfalls grüne, kristallinische Masse, die schliesslich in einen rotbraunen Beschlag überging. Dieser Beschlag zeigte auf der Innenseite glänzende, nadelige Kristalle von dunkler Farbe, die wahrscheinlich sublimiertes Trichlorid waren. Die rotbraune Farbe am Glase rührt nach Biltz von der Bildung von Uranosilikat her. Von den an verschiedenen Stellen des Rohres und des Schiffchens aufgenommenen Spektren war das schärfste dasjenige der gelben Nädelchen; ihre Menge war aber viel zu klein um eine zuverlässige Analyse ausführen zu können. Auch gelang es nur ein einziges Mal, aus ihnen die rote Lösung in Eisessig oder konzentrierter Salzsäure zu bekommen, die ein sicheres Kennzeichen für das Vorhandensein von dreiwertigem Uran ist. Die dunkle Masse am Boden des Schiffchens gab kein Spektrum; sie wurde dann so gut wie möglich von den daraufliegenden Nädelchen befreit und fein gepulvert (alle Operationen möglichst unter Luftabschluss); dabei wurde ihre Farbe ziemlich heller. Dieses Pulver, das dann auch analysiert wurde, gab nicht nur ein Spektrum, sondern auch mit grosser Intensität die rote Lösung in Eisessig oder Salzsäure. Ueber diese rote Lösung muss folgendes gesagt werden: In der Literatur und in den Handbüchern findet sich die Angabe, dass Urantrichlorid (wie auch Bromid) sich in Wasser, Eisessig und Salzsäure mit tief roter Farbe löse; dass die Lösung aber sehr unbeständig sei und schon nach wenigen Sekunden unter Wasserstoffentwicklung in grünes Uranosalz übergehe. Diese grosse Sauerstoffempfindlichkeit der Lösung konnte in vollem Umfang bestätigt werden.

Bei der Lösung in Eisessig wurde folgendes beobachtet: Sie erfolgt nur in warmem Eisessig glatt, ferner nur im gewöhnlichen

Handelsprodukt. Ein fünfmal ausgefrorener Eisessig löste nicht mehr. Im übrigen war auch diese Lösung sehr empfindiich gegen Luft. Die Lösungsversuche in andern organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Pyridin verliefen ergebnislos. Einzig in gewöhnlichem Alkohol trat eine schwache Rotfärbung ein; in absolutem Alkohol dagegen nicht mehr. Man vermutete deshalb, dass hier und auch beim Eisessig die Lösung nur durch das in diesen Lösungsmitteln enthaltene Wasser bewirkt werde.

Um die roten Lösungen optisch untersuchen zu können, musste danach getrachtet werden, sie haltbarer zu machen. Dies wurde auf folgendem Wege erreicht: Die Substanz wurde in ein Glührörchen gebracht, dieses mit einem Hahnstück verbunden und evakuiert. In dieses Vakuum liess man das vorgewärmte Lösungsmittel einströmen, wobei augenblicklich Lösung eintrat. Die Lösungen entfärbten sich natürlich mit der Zeit auch, wobei für die Aufnahmen die Wasserstoffentwicklung besonders störend war; immerhin gelang es in den günstigsten Fällen, die rote Farbe mehr als eine Stunde lang unverändert zu erhalten. Sowohl von der Salzsäure- wie von der Eisessiglösung wurden spektrographische Aufnahmen bei gewöhnlicher Temperatur gemacht; von der letzten überdies auch in flüssiger Luft. Die Lösung erstarrte bei dieser Temperatur zu einer fast rein weissen Masse. Ueber das Wesen dieser Lösungen vermutete man unter anderem, dass sie kolloidale Lösungen seien. Da der grossen Unbeständigkeit wegen eine ultramikroskopische Untersuchung nicht in Frage kam, wurde nur nach dem Auftreten eines Tyndallkegels gesucht. Es konnte aber kein derartiges Phänomen beobachtet werden.

Eine Auffassung, der gemäss die rote Farbe nicht dem $U^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion, sondern einem Ion $(UClx)^{\cdot}$: $x > 3$ zuzuschreiben wäre, vertritt Kin'ichi Someya[1]).

Beim Lösen in Wasser entstand, wie schon erwähnt, unter kräftiger Wasserstoffentwicklung eine grüne Lösung; zugleich wurde in geringer Menge ein roter Körper abgeschieden, der sich im Becherglas allmählich zu Boden setzte. Schon Péligot hatte diesen roten Körper beobachtet, er hält ihn für UO_2. Biltz glaubt, es handle sich um Uranosilikat. Wir konnten feststellen, dass der Körper sich in verdünnter Salpetersäure bei gelindem Erwärmen glatt löst, welche Eigenschaft wir als unwahrscheinlich für ein unter diesen Umständen entstandenes Silikat ansehen.

[1]) Z. f. anorg. Ch. 161, 48, 1927.

Analysenergebnisse:	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	UCl_3
0,5978	0,4504	63,9+3,9=67,8	69,12%
	gr AgCl	% Cl	
	0,7200	29,8	30,87%

$$\frac{\%\ U}{238,2} = 0,284 \qquad \frac{\%\ Cl}{35,4} = 0,843$$

$$U : Cl = 1 : 2,97.$$

Der *2. Versuch* zur Darstellung von UCl_3 kann als ziemlich misslungen angesehen werden. Die Temperatur wurde bei diesem Versuch schon von Anfang an höher gewählt als das erstemal, dann aber nicht mehr gesteigert. Die im Schiffchen zurückbleibende Substanz war ein mattbraunes Pulver, das einen wenig einheitlichen Eindruck machte. Einzelne Teilchen davon gaben die rote Lösung, andere wieder nicht oder nur sehr schwach. Bei der Reaktion selbst war vor allem auffallend gewesen, dass die Chlorwasserstoffentwicklung überhaupt nie gänzlich aufgehört hatte. Sie war am Anfang der Reaktion ziemlich kräftig gewesen, war dann etwas abgeflaut und blieb aber dann konstant solange man erhitzte.
Die Analysenergebnisse sind:

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,4430 gr	0,3634	69,5	69,12
	gr AgCl	% Cl	
	0,4948	27,5	30,87

$$\frac{\%\ U}{238,2} = 0,291 \qquad \frac{\%\ Cl}{35,4} = 0,776$$

$$U : Cl = 1 : 2,6.$$

Die Substanz zeigt also ein sehr erhebliches Manko an Halogen. Die Erklärung für diese Erscheinung sollte der *3. Versuch* liefern. Diesmal wurde die Temperatur so niedrig wie nur möglich genommen; es wurde demgemäss nur mit kleinen leuchtenden Flammen geheizt. Am Anfang verlief die Reaktion normal, d. h. es trat Chlorwasserstoffentwicklung auf (allerdings nicht so heftig wie beim zweiten Versuch) und zugleich färbte sich die Substanz im Schiffchen fast schwarz. Ueberraschend war aber der weitere Verlauf der Reaktion;

die Menge des entw. HCl blieb nämlich während mehreren Stunden ganz konstant und man beschloss deshalb, den Versuch so lange weiterzuführen, bis kein HCl mehr entwickelt würde. Nach 20 Stunden war eine Abnahme, aber noch kein gänzliches Aufhören festzustellen; man unterbrach den Versuch dann trotzdem. Der Schiffcheninhalt hatte sich währenddem in eine hellbraune, pulverige Substanz verwandelt, die weder in Wasser noch in Eisessig löslich war und auch kein Spektrum gab. Durch die Analyse konnte festgestellt werden, dass diese Masse fast reines Urandioxyd war.

	Gefunden		Berechnet für
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	UO_2
0,2564	0,2618	86,5	88,2%
	gr AgCl	% Cl	
	0,0154	1,5	

Die Frage nach der Herkunft dieses Sauerstoffs ist in eindeutiger Weise kaum zu beantworten, jedoch dürfte folgendes feststehen: Das dem Tetrachlorid unvermeidlich anhaftende Wasser (mehrmaliges Umfüllen, Pulvern etc.) schadet dem normalen Verlauf der Reduktion sehr. Der Beweis scheint mir darin zu liegen, dass das frisch bereitete Tetrachlorid ein besseres Resultat ergab als das beinahe zwei Wochen alte, das z. B. zum Versuch 3 verwendet wurde. Das Tetrachlorid hydratisiert sich nämlich trotz sorgfältigster Aufbewahrung im Vakuumexsikkator langsam weiter. Es wurde deshalb für den nächsten Versuch neues Tetrachlorid mit besonderer Sorgfalt dargestellt. Die Reduktion wurde zwar auch diesmal in einem speziellen Rohr vorgenommen und nicht nach der Péligot'schen Methode, die darin besteht, dass man das Urantetrachlorid in ein und demselben Rohre darstellt und reduziert.

Ferner kann die Möglichkeit nicht abgeleugnet werden, dass der Wasserstoff trotz allem noch Spuren von Wasser und Sauerstoff enthielt. Die Apparatur wurde deshalb, wie schon erwähnt, um ein Phosphorpentoxydrohr und zwei Pyrogallol-Waschflaschen vergrössert.

4. Versuch: Der Versuch wurde in allem gleich durchgeführt wie Versuch 1. Die erhaltenen Produkte, sowohl das Sublimat wie auch der Schiffchenrückstand waren denn auch ähnlich wie dort. Die schwarze, glänzende Substanz aus dem Schiffchen wurde in flüssiger Luft aufgenommen; sie lieferte dabei ein sehr scharfes

Absorptionsspektrum. Die Lösung wurde diesmal direkt in Salpetersäure vorgenommen; die rote Substanz konnte dabei nicht beobachtet werden, es blieben aber trotzdem 1,2% eines unlöslichen Körpers zurück. Die Zusammensetzung der Substanz war folgende:

	Gefunden		
Angew. Menge	gr U_3O_8	% U	Berechnet
0,2489 gr	0,1863	67,9	69,12%
	gr AgCl	% Cl	
	0,2998	29,8	30,87%

$$\frac{\%\ U}{238,2} = 0,285 \qquad \frac{\%\ Cl}{35,4} = 0,841$$

$$U : Cl = 1 : 2,95.$$

2. Urantribromid: Diese Verbindung wurde zum erstenmal von Alibegoff[1]) durch Reduktion von Tetrabromid im Wasserstoffstrom erhalten. Von uns wurden nur zwei Versuche angestellt, in denen es aber nicht gelang, einen einwandfrei reinen Körper zu erhalten. Offenbar geht die schon beim Trichlorid ausführlich erwähnte Zersetzung der Substanz in Urandioxyd hier noch viel leichter vor sich. Die Werte für Uran sind nämlich beide zu hoch.

1. Versuch: Gef. 69,1% U Berechnet 49,8%
Gef. 36,0% Br Berechnet 50,2%

2. Versuch: Gef. 53,6% U.

Die Substanz aus dem 2. Versuch gab rote Lösungen in Eisessig und konz. Bromwasserstoffsäure. Sie lieferte auch ein Absorptionsspektrum, das bei der Aufnahme in flüssiger Luft recht scharf wurde.

Die Methode zur Untersuchung der Spektren.

Es wäre am korrektesten gewesen, Kristalle der zu untersuchenden Verbindungen zu durchstrahlen und das so erhaltene Licht spektroskopisch aufzunehmen. Diese Methode ist in der Tat in einigen Fällen von älteren Autoren angewandt worden und es hat sich dabei unter anderem die bemerkenswerte Tatsache gezeigt, dass das Spektrum je nach der Achsenrichtung, nach der das Licht den Kristall durchsetzt, verschieden gelagert ist. Dies

[1]) Ann. Chem. 233, 119 (1886).

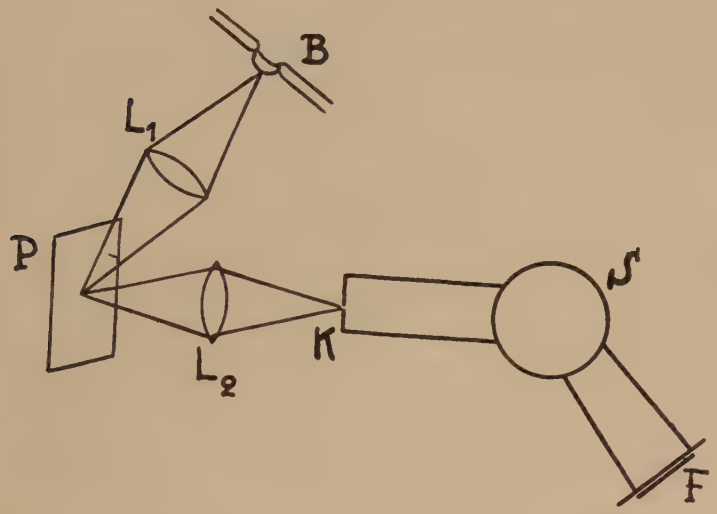
ist auch nach der obigen Theorie vorauszusehen, denn die Beanspruchung der das Spektrum verursachenden Atome ist im Kristall nicht nach allen Richtungen hin gleich.

Dies Verfahren lässt sich nun aber leider nur in wenigen Fällen durchführen, nämlich bei denjenigen Verbindungen, die hierfür genügend *grosse* Kristalle besitzen. Zur Verallgemeinerung verzichteten wir auf die Beobachtung des Richtungseffektes innerhalb des Kristalls und beobachteten nur das Spektrum desjenigen Lichtes, das *alle* Richtungen des Kristalls durchsetzt hatte, indem wir Kristall*pulver* oder wenigstens eine grössere Anzahl verschieden gelagerter kleinerer Kristalle zur Verwendung brachten. Es hat dies zur Folge, dass alle diejenigen Linien auftreten, die irgendwie aus dem Präparat erhältlich sind und da die Verschiebungen nach den verschiedenen Richtungen hin nur gering sind, so berühren sich häufig die Linien so stark, dass der Richtungseffekt sich einfach in Form einer *Verbreiterung* der Linien ausdrückt. Uebrigens sind die Linien des Uranspektrums an sich schon vielfach breiter, als diejenigen der Spektren der seltenen Erden, was mit der vergrösserten Zahl der Sprungmöglichkeiten zusammenhängen mag. Eine Verschmälerung der Linien und vielfach eine Aufspaltung lässt sich, wie schon von früheren Autoren beobachtet, oft durch Erniedrigung der Temperatur erreichen, zum Beispiel durch Arbeiten in flüssiger Luft, viel besser allerdings nach den Untersuchungen von Becquerel und de Haas in flüssigem Wasserstoff, der uns nicht zur Verfügung stand. Die Anwendung von flüssiger Luft erwies sich aber als unumgänglich um brauchbare Spektren zu bekommen.

Da die gepulverten Präparate den Durchtritt des Lichtes verunmöglichten, so wurde nicht mit durchfallendem, sondern mit reflektiertem Licht gearbeitet. Auch dies ist ja eigentlich durchfallendes Licht, denn es wird wohl nur die geringste Lichtmenge von der obersten Atomschicht des Pulvers reflektiert, die Hauptmenge dringt mehr oder weniger tief in die feinen Kristalle ein und wird dann an einer der Kristalloberflächen, die es trifft, in den Spektralapparat zurückgeworfen. Man erhält so die *summierten* Spektren der Kristalle nach den verschiedenen Richtungen. Die Spektren sind ein wenig von der Intensität der Pulverisierung abhängig. Hat man grosse Kristalle, in die das Licht weit eindringen kann, bevor es zurückgeworfen wird, so treten infolge der vermehrten Absorption auch die schwächeren Linien deutlich

hervor. Die Anwendung feinen Pulvers dagegen lässt das Spektrum schärfer erscheinen, eben *weil* die geringeren Absorptionen nicht zur Beobachtung kommen.

Die Anordnung bei der Spektralaufnahme war folgende:



Lichtquelle ist ein Kohlebogen B. Die von ihm ausgehenden Strahlen werden durch die Linse L_1 vereinigt und auf das Präparat P geworfen. Das Bild dieses Präparates P wird mit Hilfe der Linse L_2 auf dem Einfallspalt K des Spektrographen S abgebildet, das Spektrum kommt auf der Platte F zur Aufnahme.

Bei der Aufnahme luftbeständiger Pulver befindet sich die Verbindung in P zwischen zwei Objektgläsern, die mit Gummibändern zusammengehalten werden. Die Objektgläser sollen so gestellt sein, dass das von B kommende Licht nicht nach K gespiegelt wird, da dann der Effekt der Lichtquelle selbst gegenüber der Reflexionsfarbe des Pulvers zu gross wird.

Das in F aufgenommene Bild enthält die Spektrallinien des Lichtbogens zusammen mit denen des Präparates. Durch eine am Spektroskop angebrachte Prismenvorrichtung gelingt es, gleichzeitig und darüber das Spektrum des Bogens *ohne* dasjenige des Präparates aufzunehmen, wodurch ermöglicht wird zu entscheiden, ob gewisse Linien dem Bogen oder dem Präparat angehören. Auch ergibt sich so eine gute Uebersicht über die relative Helligkeit der einzelnen Spektralstellen, was von Wichtigkeit ist, wenn das

Präparat an einzelnen Stellen Totalabsorption veranlasst. Vorteilhaft kann man auch oberhalb des Präparates einen Streifen Barytpapier anbringen, und dann *ohne* Benutzung des Prismas in *einer* Aufnahme das vom Barytpapier reflektierte Licht und das vom Präparat reflektierte übereinander erhalten.

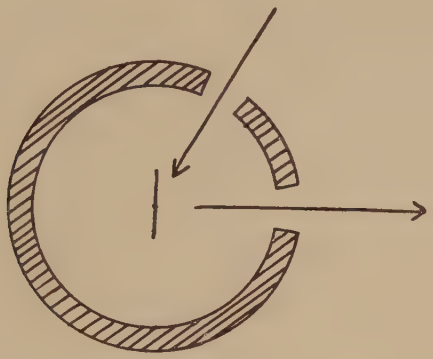
Die gleichzeitig aufgenommenen Linien des Lichtbogens dienen zur Festlegung von Fixpunkten bei der Ausmessung des Spektrums. Direkte Ausmessung der Platte unter dem Mikroskop gab keine guten Resultate, da das Auge die Unterschiede zwischen Hell und Dunkel recht schlecht wahrnimmt, wenn nur kleine Partien vorliegen. Verfahren wurde vielmehr mit grossem Vorteil folgendermassen: Eine für den Apparat aufgenommene Skala der Wellenlängen wurde mit Hilfe eines Projektionsapparates auf einen grossen Papierschirm projiziert und das Bild auf diesem durch Zeichnung festgehalten. Nunmehr wurde in den Projektionsapparat die auszumessende Platte geschoben und ihr Bild so auf dem Projektionsschirm reguliert, dass einige der Linien des Bogenspektrums von bekannter Lage auf die ihnen zukommenden Plätze der aufgezeichneten Skala fielen. Hierzu sind natürlich Linien zu verwenden, die weit an den beiden Enden des Spektrums liegen. Eine kleine Verzerrung der Projektion, die daher rührt, dass nicht alle Stellen des Schirmes von der Lichtquelle die gleiche Entfernung haben, ist deshalb bedeutungslos, weil sie ja auch schon bei der Projektion und Zeichnung der Skala auftrat.

Es ist unnötig zu sagen, dass von jedem Präparat mehrere Aufnahmen und mehrere Ausmessungen gemacht wurden, meist derart, dass verschiedene Stellen des Objektes als Reflexionsbasis benutzt wurden. Es wurde auch Spaltbreite und Belichtungszeit variiert und es gelingt so, Linien aufzufinden, die bei einer einzigen Aufnahme nicht auffindbar gewesen wäre, indem etwa bei einer kurzdauernden Aufnahme die stärkeren Linien, bei einer langdauernden aber die schwächeren deutlicher und schärfer in Erscheinung traten.

Bei Aufnahme von *Lösungs*spektren erwies sich ebenfalls die Verwendung reflektierten Lichtes als praktischer als die von durchfallendem, das sich oft nicht gut dosieren liess. In diesem Falle wurde hinter die Lösung ein Stück Barytpapier gestellt und dies mit der Linse L_2 anvisiert.

Für die Aufnahmen in flüssiger Luft wurde die Substanz in ein versilbertes Dewargefäss versenkt, dessen Versilberung in einem

Winkel von etwa 60° zwei Streifen freiliess, den einen für das einfallende, den anderen für das ausfallende Licht, wie folgende Skizze in Aufsicht von oben zeigt:



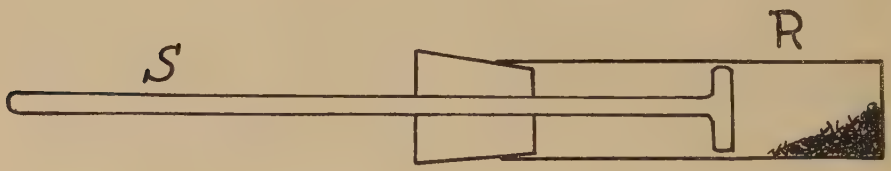
Das Gefäss wurde ganz mit schwarzem Papier umkleidet und nur an einer Stelle wurde eine kleine kreisrunde Oeffnung herausgeschnitten, durch die das Licht ein- und wieder austreten konnte. Es konnten so natürlich nur Reflexionsspektren aufgenommen werden.

Sehr störend wirkte sich immer die doppelte Reflexion an den beiden Wandungen des Gefässes aus. Man wollte, um nicht noch mehr gekrümmte Flächen im Strahlengang zu haben, deshalb die Aufnahmegefässe für die Substanzen als rechtwinklig gebogene Glasrohre mit einem vorn angeklebten Deckgläschen konstruieren. Leider fand sich aber kein Klebmittel, das durch die flüssige Luft nicht zerstört worden wäre. Man war deshalb gezwungen, die Substanzen doch in Reagensröhrchen aufzunehmen. Die Anwendung von Quarzgegenständen erwies sich als unnötig, da von den gewöhnlichen Glasröhrchen nie eines zersprang. Die Röhrchen wurden möglichst nah an die Wandung des Dewargefässes gebracht, damit eine Störung der Aufnahme weder durch die Absorptionsstreifen der flüssigen Luft, noch durch etwa aufsteigende Gasblasen eintrete. Das zum Teil durch die Bestrahlung verursachte, übermässige Sieden der flüssigen Luft suchte man durch Zwischenschaltung eines Alaunwärmefilters zu verhindern.

Um das Präparat vor der flüssigen Luft zu schützen, wurde es in ein Reagensrohr eingeschlossen. Hygroskopische Präparate

kamen natürlich stets in geschlossenen Röhrchen zur Betrachtung. Haben diese Röhrchen einen nicht zu kleinen Radius, so gerät die Aufnahme kaum weniger schlecht, als zwischen zwei Deckgläsern, sind sie aber sehr eng, so werden die Aufnahmen infolge von ungleichmässiger Spiegelung mangelhaft.

Zur Aufnahme hygroskopischer Substanzen wurde wie folgt verfahren: Waren sie an sich feinpulverig, so wurden sie in verschlossenen Glasröhrchen der Reflextion ausgesetzt. Mussten sie aber, was meist der Fall war, erst gepulvert werden, so wurden sie schnell in ein Röhrchen R mit ebenem Boden gebracht. Dies Röhrchen liess sich mit einem Gummistopfen verschliessen, durch den ein am Ende zu einer Platte gedrückter Glasstab S führte. Durch Drehen und Drücken dieses Glasstabes wurde dann die Substanz im Innern des Röhrchens gepulvert und das Pulver schliesslich an die ebene Unterwand des Röhrchens geschoben, wo es photographiert werden konnte.



Verbindungen schliesslich, die so luftempfindlich sind, dass sie nicht ohne Zersetzung vorübergehend an die Luft gebracht werden können, wurden direkt im Darstellungsgefäss photographiert. Es gehören hierzu, wie im vorhergehenden Teil erörtert wurde, meist solche, die bei höherer Temperatur in Röhren gewonnen wurden. In diesen Röhren befinden sich oft Anflüge verschiedener Farbe an den verschiedenen Stellen, herrührend teils von Variationen bei der Darstellung, teils aber auch von Verunreinigungen und Nebenprodukten, die bei der Darstellung unvermeidlich sind. Da ist es denn nun sehr wertvoll, die Photographie der einzelnen Stellen aufnehmen zu können, ohne das Präparat erst aus der Röhre heraus zu kratzen, da es dabei leicht durch diese Beimengungen verunreinigt worden wäre. In den beifolgenden Tafeln sind zum Beispiel für $U Cl_3$ Spektren aufgenommen, die von verschiedenen Anflügen im Darstellungsrohr herrühren.

Die Intensität der Linien wurde nur abgeschätzt. Jeweilen die hellste Linie wurde mit 10 bezeichnet. Es zeigte sich bei der Ausmessung der Spektren durch verschiedene Beobachter, dass die individuelle Abschätzung der Helligkeiten keine grossen Irrtümer verursacht. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass infolge der grösseren Dispersion des Spektrometers nach der violetten Seite hin die Linien dort breiter und entsprechend dunkler erscheinen Der hierdurch entstehende Fehler konnte nicht korrigiert werden.

Die Messungsresultate.

Verbindungen des vierwertigen Urans.

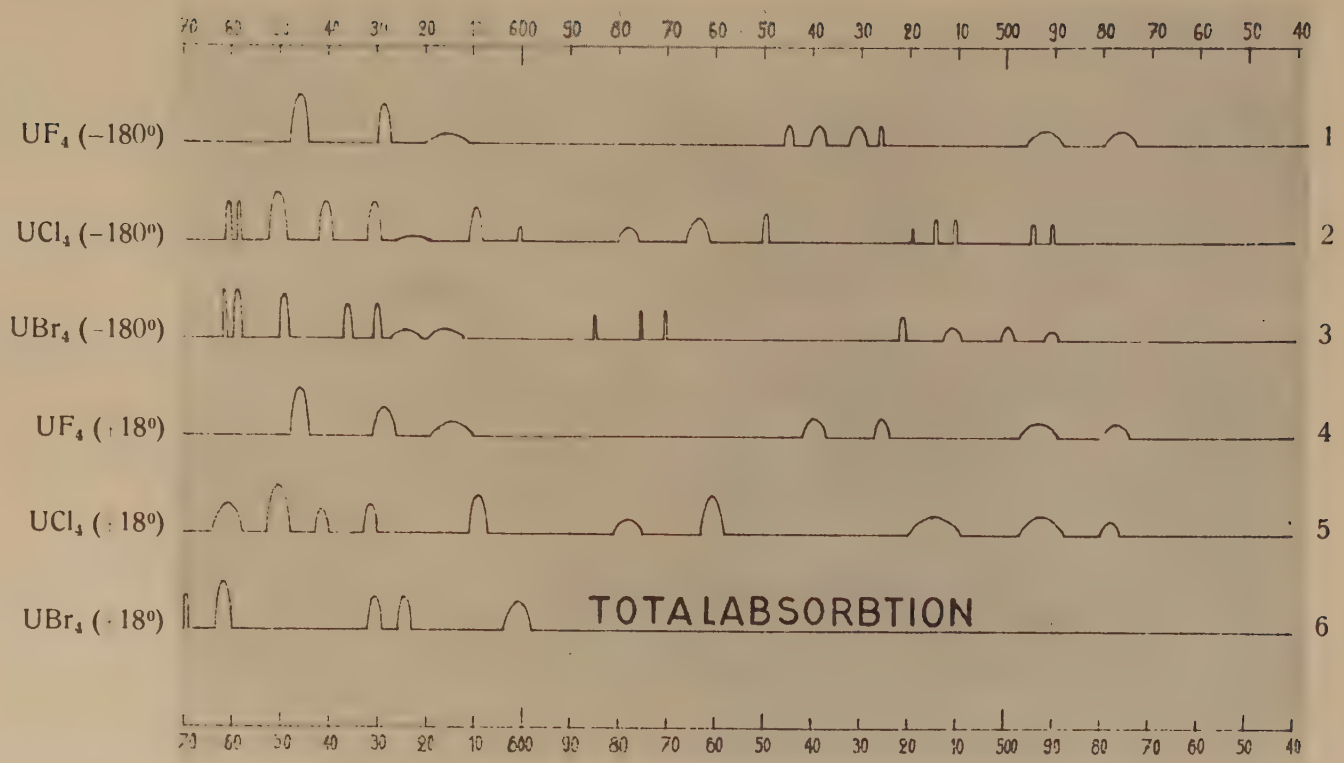
Es sei aus Gründen der Erklärbarkeit der Ergebnisse mit der Diskussion der Messungen an *vier*wertigen Verbindungen begonnen. Die Messungsresultate sind im folgenden Abschnitt der Arbeit tabellarisch vereinigt und auf den beigegebenen Tafeln graphisch wiedergegeben.

Tafel I enthält die Spektren des Fluorids, Chlorids und Bromids. Die Aufnahme des Jodidspektrums ist wegen der sehr dunklen Farbe dieser Verbindung nicht möglich. Auch das Bromid ist bei Zimmertemperatur so dunkel, dass es vom violetten Ende ab bis gegen 600μμ Totalabsorption zeigt, in flüssiger Luft wird es aber so gut aufgehellt, dass sich das Spektrum bis unterhalb 500μμ, erkennen liess.

Die drei Verbindungen wurden sowohl bei Zimmertemperatur wie auch bei — 180° untersucht. Das Spektrum des *Fluorids* (1 und 4) zeigt bei der Abkühlung keine sehr beträchtliche Veränderung. Eine Verschiebung ist nicht mit Sicherheit festzustellen, zwei nicht sehr starke Linien sind beim Abkühlen neu aufgetreten, Spaltung von Linien ist nicht erfolgt.

Beim *Chlorid* (Spektrum 2 und 5) ist ebenfalls die Verschiebung kaum bemerkbar, dagegen hat mehrfach eine Aufspaltung der Spektrallinien bei tiefer Temperatur stattgefunden. So ist die am weitesten im Rot befindliche, bei Zimmertemperatur 6μμ umfassende Bande in zwei wesentlich dünnere Banden gespalten und ebenso zeigen sich nach dem violetten Ende hin Spaltungen breiter Banden in 2 und 3 Komponenten. Wie weit Linien verschwunden und neu aufgetaucht sind, ist aus der Zahlentabelle ersichtlich, in der die entsprechenden Linien bei Zimmertemperatur und — 180° nebeneinander gestellt sind. Hat in dieser Tabelle eine Linie kein Gegenüber, so ist sie bei der anderen Temperatur verschwunden. Im ganzen kann man sagen, dass Temperaturänderung den Charakter des Chloridspektrums nicht sehr stark verändert.

Tafel I


UF4 (–180°)
UCl4 (–180°)
UBr4 (–180°)
UF4 (–18°)
UCl4 (–18°)
UBr4 (–18°)
TOTALABSORBTION
1
2
3
4
5
6

Anders ist dies beim *Bromidspektrum* (3 und 6), das bei tiefer Temperatur einen wesentlich anderen Eindruck macht als bei Zimmertemperatur. Bei tiefer Temperatur (3) hat es eine beträchtliche Aehnlichkeit mit dem Chloridspektrum (2), bei Zimmertemperatur (6) ist es aber sowohl von 2 wie von 5 recht verschieden. Ein Blick auf die Tafel zeigt besser als Worte die Aehnlichkeit zwischen 2 und 3. Das Linienpaar am roten Ende, die Linie nahe bei 650 und 630μμ, ebenso die Gruppierung am violetten Ende zeigen grosse Analogie. Bei 6 ist ein Verschwinden oder wenigstens eine so weitgehende Verschiebung der Linienlage eingetreten, dass offenbar überhaupt eine andere Gitterart hier vorliegt. Einen Vergleich anzustellen, scheint hier nutzlos.

Man kann sich fragen, ob auch zwischen dem Fluoridspektrum (1) einerseits und dem Chlorid- und Bromidspektrum (2 und 3) andererseits ein Vergleich zweckmässig ist. Denn auch hier liegen sicher andere Gitter vor, schon deshalb, weil das Fluorid in Wasser unlöslich ist, die beiden anderen aber in Wasser löslich. Dennoch ist hier wenigstens dem rohen Eindruck nach Vergleichsmaterial vorhanden. Jede der drei Spektren besteht aus drei Liniengruppen. Die eine hat grössere Wellenlängen als 600μμ, die andere kleinere als 525μμ und die dritte liegt zwischen beiden. Dieser oberflächliche Eindruck führt dazu, anzunehmen, dass bei diesen Uranverbindungen, ganz ebenso wie bei den seltenen Erden, eine Violettverschiebung bei Verkleinerung des Halogenatoms eingetreten ist. Für Fluorid einerseits, Chlorid und Bromid andererseits ist dies ganz deutlich; für die Gruppe Chlorid-Bromid aber kann man Zweifel hegen. Denn wenn auch im *Rohen* das Bromidspektrum das langwelligere ist, so kann man nicht mit der gleichen Sicherheit, wie bei den seltenen Erden sagen, welche Linien in den beiden Spektren einander entsprechen. Die folgende Tabelle, nach der eine deutliche Rotverschiebung vom Fluorid zum Bromid zu bemerken ist, ist nicht völlig ohne Willkür gruppiert. Von der mittleren Liniengruppe ist nur das Mittel zwischen lang- und kurzwelligster Linie notiert:

	I.			II.	III.	
UF_4 (—180°)	646,0	628,5	615,5	538,7	492,0	476,5
UCl_4 (—180°)	650,5	640,5	622,5	563,5	510,5	490,5
UBr_4 (—180°)		648,5	623,7	575,5	521,2	499,5

Unzweifelhaft ist die Verschiebung am grössten zwischen Fluorid und Chlorid, gerade wie bei den seltenen Erden, wie erwähnt

im Zusammenhang mit der Unlöslichkeit des Fluorids. Sein Spektrum liegt noch weiter nach Violett hin, wie dasjenige der verdünnten wässerigen Lösung des Chlorides (Tafel II, Nr. 7), die zum Vergleich aufgenommen wurde. Das Uranatom befindet sich also im Fluorid bereits in einem stärkeren Polarisationszustand, als derjenige ist, der durch Anlagerung des Maximums von Wassermolekülen erreicht werden kann. Auch die Forderung der Theorie, dass die Absorptionsspektra genügend verdünnter, also weitgehend dissozierter Lösungen identisch werden müssten, glauben wir, durch Vergleich der Lösungsspektren von UCl_4 und UCl_4 2 CsCl (11) bestätigen zu können:

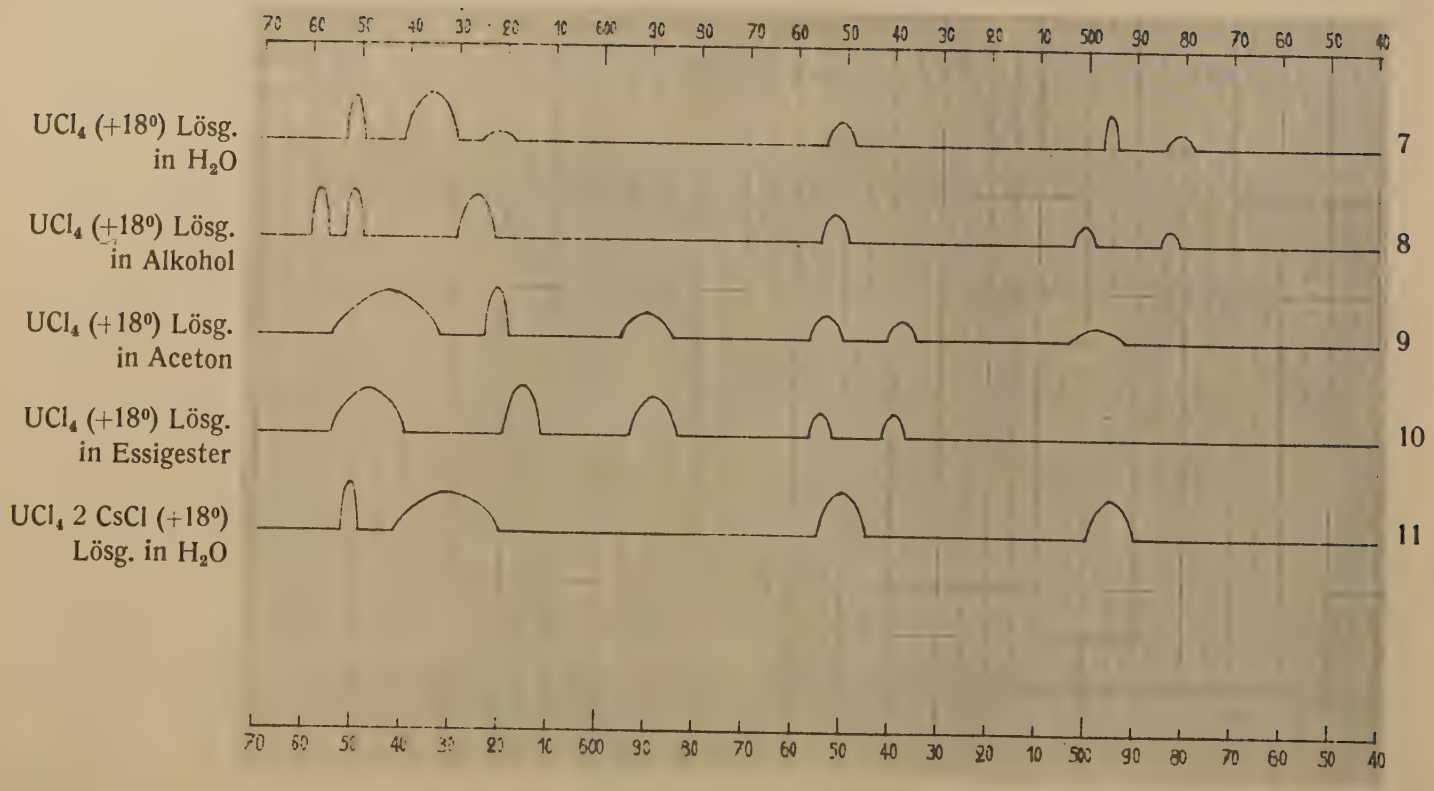
	I.	II.	III.
UCl_4-Lösung	651,0	551,0	495,5
UCl_4 · 2 CsCl-Lösung	651,0	550,0	495,0

Sehr interessant ist, dass das Spektrum der wässerigen Lösung von UCl_4 (7) viel mehr Aehnlichkeit mit demjenigen des festen *Fluorids* (4) als mit dem des festen *Chlorids* (5) besitzt, wie ein Blick auf die Spektraltafel ohne weiteres lehrt.

Die Ursache hierfür ist einleuchtend. Sie besteht offenbar darin, dass durch die Wasseranlagerung bei der Solvatation dem Uranatom bereits derjenige Polarisationszustand erteilt wird, der es in den im Fluorid vorhandenen Zustand überführt. Die Polarisation ist hier stärker als diejenige, die sich durch Doppelsalzbildung vollziehen lassen kann, denn wir werden sehen, dass die Alkali-Doppelhalogenide des Urans diesen Typus nicht besitzen. Es ist interessant, dass sich hier die Zustandsähnlichkeit des Uranatoms trotz Verschiedenheit des Aggregatzustandes feststellen lässt. Die vier Chloratome *allein* genügen noch nicht zur Herstellung des im Fluorid vorhandenen Polarisationszustandes, aber das Maximum der *Solvatation* ruft ebenso wie Fluor diesen Zustand hervor.

Es ist wahrscheinlich, dass Urantetrachlorid in wässeriger Lösung in Ionen zu zerfallen mag, ähnlich wie dies auch Thoriumtetrachlorid tut. Aber wie alle Halogenide hochwertiger Metalle besitzt es in festem Zustande gewiss kein Ionen- (Koordinations) Gitter, sondern ein Molekülgitter. Es neigt daher zur Löslichkeit in nichtwässerigen Lösungsmitteln und in diesen mögen die Moleküle, wenn auch in solvatisierter Form, erhalten geblieben sein. Daher kann es nicht wundernehmen, dass die (auch von früheren Autoren, jedoch nur qualitativ untersuchten) Spektra in organischen Lösungsmitteln

Tafel II


70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40
UCl_4 (+18°) Lösg. in H_2O
7
UCl_4 (+18°) Lösg. in Alkohol
8
UCl_4 (+18°) Lösg. in Aceton
9
UCl_4 (+18°) Lösg. in Essigester
10
UCl_4 2 CsCl (+18°) Lösg. in H_2O
11
70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40

sich von denen der wässerigen Lösung erheblich unterscheiden. Es mag hier auf eine Gegenüberstellung der Zahlen verzichtet werden, da ja, wie erwähnt, nicht immer klar ist, *welche* Linien einander entsprechen. Jedoch zeigt ein Blick auf die Tafel II diese Verschiedenheit recht deutlich. Während das Spektrum der alkoholischen Lösung (8) dem der wässerigen (7) noch recht ähnlich ist, zeigen die Aceton- und die Essigesterlösung (9 und 10) einen anderen, unter einander aber wieder ähnlichen Typus. Dabei kann noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Spektrum der wässerigen Lösung mehr nach Violett hin liegt, als das der alkoholischen:

	I.	II.	III.	
UCl_4: Lösung in H_2O	621,5	551,0	498,0	481,0
UCl_4: Lösung in Alkohol . . .	626,0	553,0	500,5	483,0

Es hängt das gewiss damit zusammen, dass die Dielektrizitätskonstante des Alkohols geringer ist, als diejenige des Wassers. Die Dielektrizitätskonstante lässt sich auffassen als ein Mass für den Energieaufwand, den die Polarisierung des Dielektrikums erfordert. Diese Energie wird aber in unserem Falle vom Uranatom geliefert und deshalb müsste z. B. das Spektrum einer alkoholischen Lösung gegenüber dem einer wässerigen Lösung nach Rot verschoben sein.

Wie kompliziert jedoch die Verhältnisse liegen, kann man daraus sehen, dass bei Vergleich der Spektren der Aceton- und Essigesterlösungen die Verschiebung der Banden nicht im *gleichen* Sinne stattfindet: Einige Banden der Acetonlösung sind nach Violett hin gegen die der Esterlösung verschoben, andere aber nach Rot hin. Willkür in der Zuordnung besteht hier kaum.

Der Einfluss der *Doppelsalzbildung* auf die Lage des Spektrums, der S. 15 theoretisch erläutert wurde, lässt sich am vierwertigen Uran nicht so gut feststellen, wie am sechswertigen, weil die Zahl von Doppelhalogeniden, die einander der Formel nach entsprechen, geringer ist. Immerhin lässt sich einiges Material zusammenbringen. Die Zusammensetzung der Doppelfluoride entspricht nicht derjenigen der Doppelchloride und -bromide. Letztere enthalten auf ein Molekül Uranhalogenid zwei Moleküle Alkalihalogenid, die Fluoride dagegen enthalten ein oder vier Moleküle Alkalifluorid. Dennoch könnte man vergleichbare Spektren erwarten, wenn der Strukturtypus der Salze der gleiche wäre; dies ist aber offenbar nicht der Fall.

Die Spektren wurden bei Zimmertemperatur sowie bei —180° aufgenommen. Im einzelnen ergab sich für den Vergleich der beiden Temperaturen folgendes:

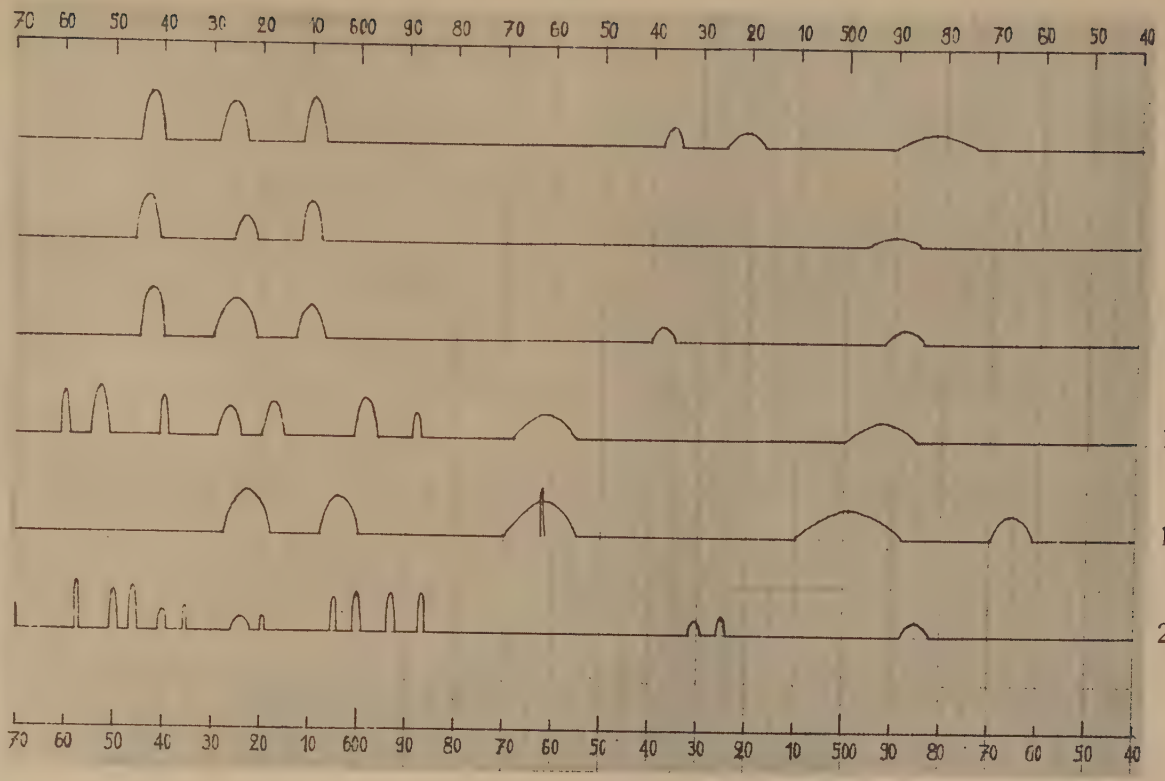
UF_4, KF. Das Spektrum zeigt bei —180° Aufteilung der am weitesten im Violett gelegenen Bande in zwei schmälere Banden. Eine Verschiebung konnte nicht festgestellt werden. Die Spektren sind dem des reinen Fluorides UF_4 recht ähnlich, aber sehr deutlich nach dem kurzwelligeren Ende verschoben, wie die Theorie es verlangt. Dies ist auch bei anderen Doppelhalogeniden des vierwertigen Urans der Fall, wie die folgende Tabelle zeigt:

	I.			II.		III.	
UF_4	646,0	628,5	615,5	538,7	524,5	492,0	476,5
$UF_4 \cdot KF$ . .	642,5	625,5	611,0	536,0	520,5	488,5	472,5
UCl_4	640,5	609,5		563,5			
$UCl_4 \cdot 2\,KCl$.	639,5	607,5		562,5			
UBr_4	659,0	623,7	615,7			499,5	
$UBr_4 \cdot 2\,KBr$	657,2	619,7	614,0			497,5	

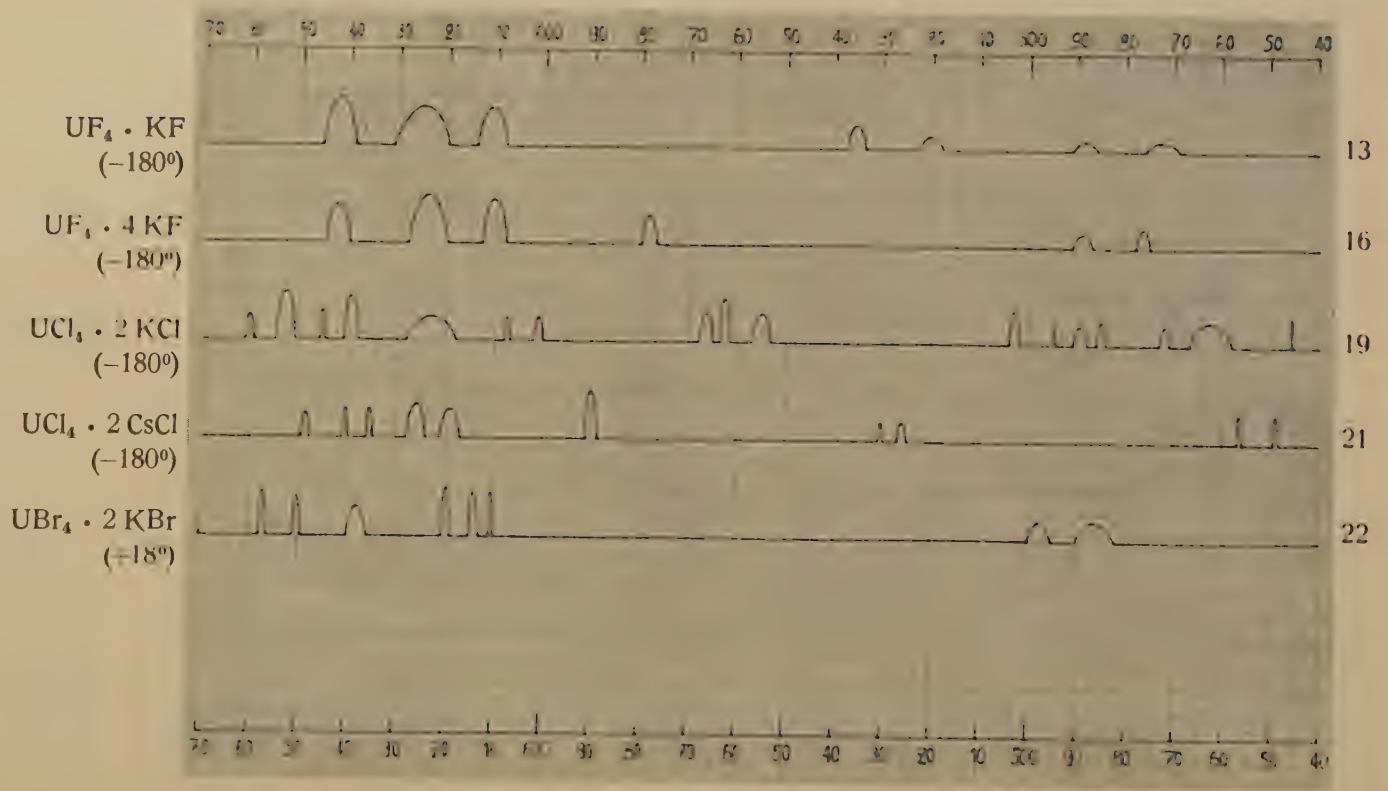
UF_4, 4 KF. Auch hier tritt bei Abkühlung auf —180° keine starke Verschiebung ein, doch erscheint bei dieser Temperatur bei etwa 580μμ eine neue Bande, die bei Zimmertemperatur nicht beobachtet wurde. Das Spektrum bei Zimmertemperatur wurde übrigens bei auffallendem wie bei durchfallendem Lichte aufgenommen, es zeigte sich dabei aber kein Unterschied; eine im durchfallenden Lichte bei etwa 537μμ beobachtete Bande ist fraglich. Verglichen mit den Spektren von $UF_4 \cdot KF$ und UF_4 tritt keine sehr deutliche Verschiebung auf; die Mittelgruppe um 530μμ kam aber bei der Verbindung mit 4 KF nicht zur Beobachtung.

$UCl_4 \cdot 2\,KCl$. Hier sei zunächst bemerkt, dass die Spektra im durchfallenden und im auffallenden Licht nicht unwesentlich verschieden erscheinen. Man sieht dies an den Spektralkurven 17 und 18. Im durchfallenden Licht ist nicht nur die *Zahl* der Banden geringer, sondern auch ihre *Lage* ist derart, dass sie mit keinem anderen Spektrum dieser Gruppe verglichen werden kann. Da diese eigentümliche Erscheinung nur an diesem einen Beispiel studiert werden konnte, so sei sie nur als Tatsache gebucht. Zum Vergleich ist das Reflexionsspektrum 18 heranzuziehen, da ja in allen anderen Fällen ebenfalls die Reflexionsspektren verglichen werden. Das bei

Tafel III


70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40
UF4 • KF (+18°)
12
UF4 • 4KF (+18°)
Auffallendes Licht
14
dass.
Durchfallendes Licht
15
UCl4 • 2KCl (+18°)
Auffallendes Licht
17
dass.
Durchfallendes Licht
18
UCl4 • 2CsCl (+18°)
20
70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40

Tafel IV


$UF_4 \cdot KF$
(−180°)
13
$UF_4 \cdot 4\,KF$
(−180°)
16
$UCl_4 \cdot 2\,KCl$
(−180°)
19
$UCl_4 \cdot 2\,CsCl$
(−180°)
21
$UBr_4 \cdot 2\,KBr$
(−18°)
22

—180° aufgenommene Spektrum ist wesentlich differenzierter als das bei Zimmertemperatur erhaltene. Ein Blick auf die Zahlentafel zeigt, dass die breite Bande um 560μμ in drei deutliche Einzelbanden bei tiefer Temperatur aufgelöst wird, dass ferner die bei tiefer Temperatur vorhandenen zahlreichen Banden zwischen 440 und 504μμ bei Zimmertemperatur nicht oder höchstens in einer schwachen Andeutung um 490 vorhanden sind. Der langwelligste Teil, von etwa 600μμ ab besitzt bei beiden Temperaturen noch die meiste Aehnlichkeit, ist aber doch sehr erheblich verändert. Da immerhin die Linien in ungefähr den gleichen Spektralbezirken liegen, so wäre es denkbar, dass bei 18° und bei —180° noch die gleiche Gitterart vorhanden ist, wenn auch Verzerrungen nach bestimmten Richtungen hin stattgefunden haben.

Die Aehnlichkeit mit dem Doppelfluorid-Spektrum ist sehr gering, die Beanspruchungsart der Uranatome in beiden Verbindungsarten offenbar eine wesentlich andere. Mit dem alkalifreien Chlorid UCl_4 besteht im langwelligeren Teil eine ziemlich grosse Aehnlichkeit, wie ein Blick auf die Kurven 2 und 19 lehrt. Im mittleren Teil des Spektrums sind die Linien in der Doppelverbindung eng zusammengerückt und im kurzwelligen Teil sind die beiden Spektren völlig verschieden.

$UBr_4 \cdot 2\,KBr$. Diese Verbindung wurde nur bei Zimmertemperatur untersucht. Ihr Spektrum gehört im langwelligeren Teil zum gleichen Typus wie das den entsprechenden Chlorids (19), ohne dass sich ein direkter Vergleich der Linien anstellen liesse. Vom Spektrum des alkalifreien Bromids ist es wesentlich verschieden, die Mittelgruppe von Linien kam überhaupt nicht zur Beobachtung. Ein direkter Vergleich kann ohne grosse Willkür nicht angestellt werden.

$UCl_4 \cdot 2\,CsCl$. Diese Verbindung zeigte auffallenderweise bei Zimmertemperatur ein differenzierteres Spektrum als in der Kälte. Die Unterschiede in Zahl und Lage der Linien sind so bedeutend, dass ein Vergleich sich erübrigt. Der allgemeine Typus ist der des Doppelchlorids und -bromids vom Kalium, und vom Doppelfluorid wesentlich verschieden.

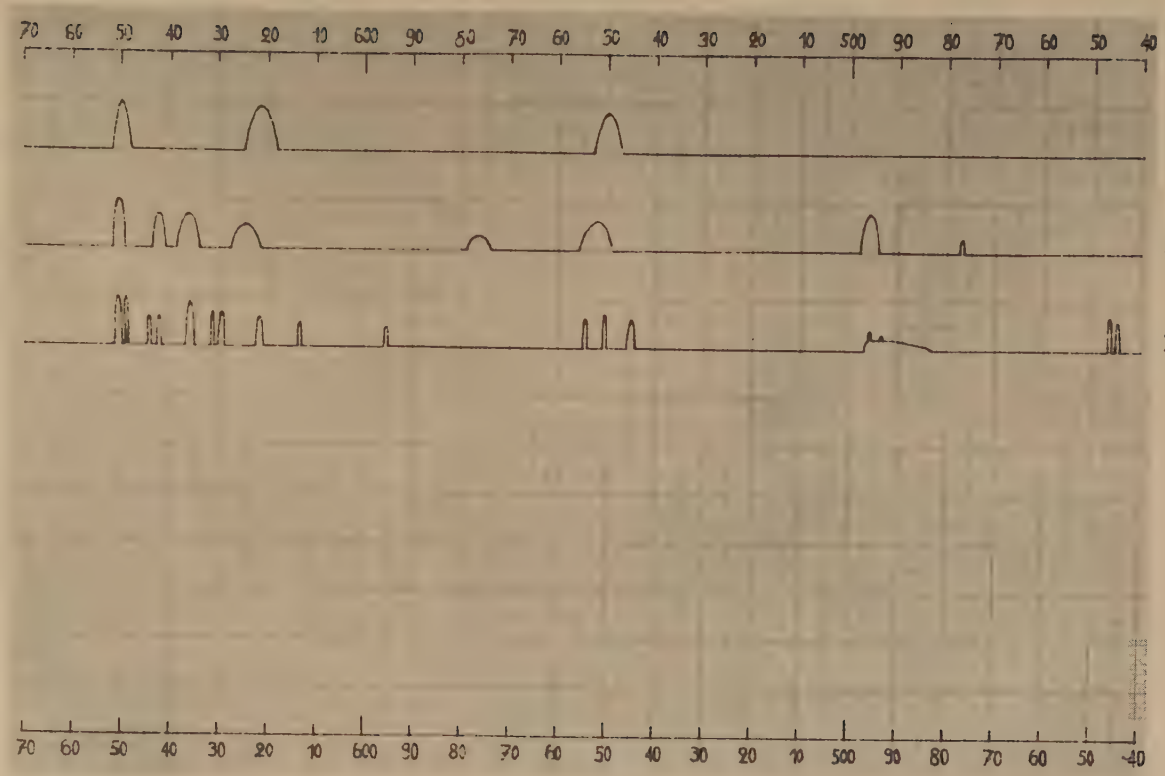
Es ergibt sich so, dass die Doppelhalogenide des vierwertigen Urans kein günstiges Material für die Bestätigung unserer Arbeitshypothese sind. Die Spektren sind für einen rohen Vergleich zu verschiedenartig. Ob durch Rechnung vielleicht serienartige Struktur ermittelt werden kann, wie dies für die Uranyldoppelhalogenide

durch Nichols und Howes geschehen ist, kann noch nicht gesagt werden. Die Zahl der hierfür zur Verfügung stehenden Linien ist etwas klein.

Schliesslich wurden die *Sulfate* des vierwertigen Urans untersucht, nämlich das wasserfreie Salz (23), das mit 4 (24) und das mit 8 Mol. H_2O (25), sämtlich bei —180°.

In grossen Zügen ähneln diese Spektren insofern denen der Halogenide, als wieder die 3 Liniengruppen sich deutlich unterscheiden. Das Spektrum des wasserfreien Salzes war das am wenigsten differenzierte, wohl infolge der äusseren Form des Salzes. In ihm war die kurzwelligste Liniengruppe nicht zu beobachten und von den anderen traten nur wenige Banden auf. Das Tetrahydrat war schon viel differenzierter und das Oktohydrat lieferte das komplizierteste Spektrum, in dem bemerkenswerterweise mehrere Linien Zweiteilung aufwiesen. Ein Seriencharakter dieses Spektrums ist recht wahrscheinlich, Berechnungen stehen aber noch aus. Auftreten einer Doppellinie ziemlich weit im kurzwelligen Teil, bei etwa 445μμ ist hier charakteristisch.

Es ist auch hier schwierig, Betrachtungen über die Verschiebung infolge der Hydratation anzustellen, weil sich nicht genau sagen lässt, welche Linien hier verglichen werden müssen. Das Auftreten neuer Linien, das bei den seltenenErden zwar auch vorkommt, aber doch mehr als Nebenerscheinung, macht hier den Vergleich äusserst schwierig. Die charakteristische am weitesten im Rot liegende Bande hat bei allen drei Spektren fast die gleiche Lage. Andere Banden scheinen in den Hydraten gegenüber dem Anhydrid mehr nach Rot verschoben, was der Theorie nicht entsprechen würde. Es ist übrigens bei diesen Hydraten eine *grosse* Veränderung gegenüber dem wasserfreien Salz auch nicht zu erwarten, denn die Polarisation durch die vielen Sauerstoffatome der SO_4-Reste muss bereits so gross sein, dass Anlagerung von Wasser keine sehr grosse Wirkung mehr hervorbringen kann. Ausserdem ist gerade in den Sulfaten bekanntlich das Wasser nicht nur kationischer Bestandteil, sondern steht auch in Beziehung zum Anion, was einer Kontrapolarisationswirkung gleich käme. Dass die Polarisation in den Sulfaten bereits erheblich ist, zeigt ein Vergleich der Linienlage von Fluorid, Sulfat und Chlorid, der mit dem oben erwähnten Vorbehalt der Unsicherheit der Vergleichbarkeit gegeben wird, aber sicher nicht ganz unrichtig ist, wenigstens wenn man die Gesamtlage der drei Gruppen betrachtet.



$U(SO_4)_2$ (−180°) 23

$U(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (−180°) 24

$U(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ (−180°) 25

	I.			II.	III.
UF_4	646,0	628,5	615,5	538,7	492
$U(SO_4)_2$	650,0		621,5	550,5	
$U(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$.		636,5		552,5	496,0
UCl_4	650,5	640,5	622,5	563,5	510,5

Auch bei den seltenen Erden lag das Spektrum der Sulfate zwischen dem des Chlorids und dem des Fluorids.

Zusammenfassend kann man sagen, dass bei den Verbindungen des vierwertigen Urans die Lage der Spektren zum Teil die erwartete ist, das jedoch nicht einmal bei den reinen Halogeniden eindeutige Feststellungen gemacht werden können.

Verbindung des fünfwertigen Urans.

Die einzige bisher bekannte Verbindung des fünfwertigen Urans ist das Chlorid, UCl_5. Die Fünfwertigkeit des Urans in dieser Verbindung folgt zunächst allerdings nur aus der Bruttoformel. Gegen sie sprechen mancherlei Tatsachen. Zunächst ist ihre sehr dunkle Farbe auffällig; solche dunklen Farben treten bekanntlich dort besonders gern auf, wo eine starke Verzerrung des Elektronengebäudes stattfindet, weil Elektronen nicht mit Sicherheit einem der vorhandenen Metallatome beizuordnen sind, sondern mit mehreren in Verbindung zu treten suchen. Hierher gehören mittelstufige Oxyde wie Mn_3O_4, Fe_3O_4, Co_3O_4, in denen Metallatome verschiedener Wertigkeit anzunehmen sind. Hierher gehören aber auch verschiedene Halogenide, wie die Verbindungen des „vierwertigen" Antimons, diejenigen Halogenide des Kupfers und des Thalliums, deren Zusammensetzung zwischen der einwertigen und der höherwertigen Form steht, und viele andere Verbindungen. Gemäss dieser Auffassung könnte das dunkle UCl_5 als $\left(\begin{matrix}\mathrm{IV}\\ \mathrm{U}\end{matrix}\left\{\mathrm{Cl}_{10}\right)\begin{matrix}\mathrm{VI}\\ \mathrm{U}\end{matrix}\right\}$ oder eventuell als $UCl_6 \cdot UCl_4$ betrachtet werden, in denen eine Art von Oszillation der Wertigkeiten zwischen den beiden Uranatomen stattfindet. Diese Auffassung erklärt zwanglos die von Ruff[1]) aufgefundene Tatsache, dass das Pentachlorid beim Behandeln mit Fluor ein Gemisch von Hexa- und Tetrafluorid ergibt:

$$(UCl_5)_2 + 5\,F_2 = UF_4 + UF_6 + 5\,Cl_2.$$

[1]) Z. f. anorg. Ch. 72,63.

Ausser der Annahme fünfwertigen Urans und derjenigen vier- plus sechswertigen ist nun noch eine dritte Auffassung möglich, nämlich die einer Additionsverbindung von vierwertigem Uran und *Chlor* von der Formel $\left\{ \begin{matrix} \text{IV} \\ UCl_4 \end{matrix} \right. \cdot Cl$.

Als diese Arbeit unternommen wurde, konnte gehofft werden, durch die Untersuchung des Spektrums eine Entscheidung zwischen den drei Auffassungen zu erbringen, indem für UCl_5 ein Sonderspektrum zu erwarten war, für $UCl_4 \cdot Cl$ dasjenige des vierwertigen Urans und für $\left(\begin{matrix} \text{IV} \\ U \end{matrix} \left\{ Cl_{10} \right) \begin{matrix} \text{VI} \\ U \end{matrix} \right\}$ eine Addition des vierwertigen Spektrums und des sechswertigen, das sich durch Untersuchung der sicher sechswertigen Fluorverbindung UF_6 hätte ermitteln lassen sollen. Diese Fluorverbindung wurde nämlich in der Literatur als gelblich geführt. Nun hat aber kürzlich A. v. Grosse (Z. anorg. Ch. *204* (1932) 184) gezeigt, dass reines UF_6 völlig *farblos* ist. Ein Spektrum im sichtbaren Teil war also nicht zu erwarten, und es fiel die Möglichkeit dahin, sechswertiges Uran im UCl_5 nachzuweisen. Immerhin blieb diejenige bestehen, vierwertiges darin aufzufinden. Die dunkle Farbe machte eine Aufnahme bei Zimmertemperatur zwecklos, weil dort nur Totalabsorption zu beobachten sein musste. Aber es gelang glücklicherweise, die Farbe durch Abkühlen auf —180° soweit aufzuhellen, dass eine Spektralaufnahme (26) möglich wurde. Dieselbe zeigte Banden von 2—3μμ Breite, deren Mitte bei

623,5 579,0 534,0 und 477,0μμ

lag. Ein Vergleich mit dem Spektrum des reinen Tetrachlorids (2) zeigte, dass dieses jedenfalls nicht ohne weiteres damit identisch war. Einerseits ist das Chloridspektrum viel linienreicher, andererseits haben seine Hauptlinien eine andere Lage. Der geringere Linienreichtum des Pentachloridspektrums könnte nun allerdings auf die Beobachtungsmethode zurückzuführen sein, indem diese Substanz ja infolge ihrer dunklen Färbung undeutlichere Linien ergeben wird. Jedoch ist zu bemerken, dass gerade die stärksten Linien des UCl_4, nämlich die zwischen 630 und 660 im UCl_5 nicht beobachtet werden. Immerhin ist bemerkenswert, dass die UCl_5-Linien alle vier etwa um 30μμ weiter nach Violett liegen, als vier bemerkenswerte UCl_4-Linien:

UCl_5	623,5	579,0	534,0	477,0μμ
UCl_4	650,5	609,55	563,5	510,5μμ
Differenz	27,0	39,5	29,5	32,5μμ

Andererseits sind die Differenzen nicht gleichartig genug, als dass man mehr als einen Zufall in ihrer Aehnlichkeit sehen sollte.

Sowohl die Formel $UCl_4 \cdot Cl$ wie diejenige $UCl_4 \cdot UCl_6$ sollten erwarten lassen, dass das Spektrum mehr zum violetten Teil hin liegt als bei dem reinen UCl_4. Denn die Belastung mit einem neuen Cl-Atom oder einem UCl_6-Molekül wirkt jedenfalls polarisierend auf das vierwertige Uranatom. Die Verschiebung muss hier also im gleichen Sinne liegen als bei Annahme von wirklich fünfwertigem Uran, in dem durch Abgabe eines Elektrons eine Verfestigung des Uranions stattfinden muss. Das einzige, was wirklich festgestellt werden kann, ist, dass diese Linksverschiebung in der Tat stattgefunden hat. Ihr die eine oder die andere Konstitution als Ursache zuzuerteilen, scheint vorläufig nicht möglich.

Vielleicht ist es nicht unwichtig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Lage dreier Linien des UCl_5-Spektrums sehr nahe übereinstimmt mit derjenigen der drei Hauptlinien des Spektrums vom *Uranylfluorid*, UO_2F_2 (Nr. 27).

UO_2Fl_2:	620—25	576 —81	478—80μμ
UCl_5:	622—25	577,5—80,5	476—78μμ

Es ergibt sich daraus zum mindesten, dass gewisse Aehnlichkeiten im Zustande des Uranatoms in den beiden Verbindungen vorhanden sind.

Jedoch zeigt ja schon die dunkle Farbe, dass Uran sich im UCl_5 in einem anderen Zustande befinden muss, wie in den anderen Chloriden. Ein anderer Charakter des Spektrums kann daher nicht wundernehmen.

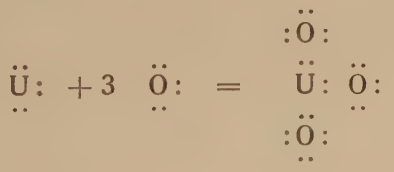
Verbindungen des sechswertigen Urans.

Für das Zustandekommen des Uran-Absorptionsspektrums geben die Verbindungen des sechswertigen Urans einen interessanten Beitrag. Es zeigen nämlich durchaus nicht alle ein solches Absorptionsspektrum, sondern nur solche von einem gewissen chemischen Charakter. Die Verbindungen des sechswertigen Urans kann man in verschiedene Gruppen teilen. Die zahlreichsten sind die sogenannten *Uranylverbindungen*, die den Rest UO_2 als zweiwertiges Kation enthalten. Ausser diesen gibt es die *Uranate*, in denen das Uran im UO_4''-Rest sich im Anion befindet. Eine dritte Klasse wird durch die Verbindungen UO_3 oder UF_6 repräsentiert.

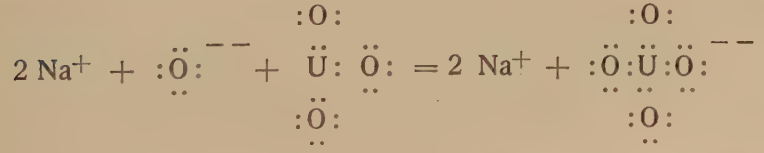
Es kann nun vorausgeschickt werden, dass *nur* diejenigen Verbindungen, in denen das Uran im Kation ist, linienartige Absorptionsspektra besitzen. Die anderen besitzen vielleicht eine ausgedehnte Totalabsorption, aber keine eng umgrenzten Absorptionsbezirke. Es scheint daher, dass Elektronen*abgabe* des Urans zur Erregung des Spektrums erforderlich ist.

Betrachten wir die einzelnen Verbindungsklassen nach dieser Hinsicht. Das völlig weisse Uranhexafluorid, UF_6, ist ganz gewiss unpolar. Es gehört zu der Klasse der „umhüllten" Verbindungen, deren bekanntester Repräsentant das Schwefelhexafluorid ist. Das Uran hat hier keines seiner sechs Aussenelektronen zwecks Ionenbildung an Fluoratome abgegeben, sondern es hat sich mit diesen in „Kovalenz" vereinigt, so dass neue Elektronenpaare entstanden sind, die die beiden Atomarten miteinander verkitten. Das Hexafluorid zeigt somit kein Linienspektrum.

Aehnlich ist es mit dem Trioxyd, dem „Uransäureanhydrid". Auch in ihm hat das Uran keine Elektronen verloren. Wir können uns diese unpolare Verbindung analog dem Schwefeltrioxyd entstanden denken, dadurch, dass je zwei Aussenelektronen des Uranatoms Verbindungsglieder zwischen diesem und einem sechselektronigen Sauerstoffatom bilden:



Auch hier hat also keine Elektronenabgabe stattgefunden. Gleich ist es bei den Uranaten. In diesen hat sich noch ein Molekül Alkalioxyd, das seinerseits polar war, an das UO_3 angelagert:



Hier hat nicht nur keine Abspaltung, sondern eine Anlagerung von Elektronen an das Uranatom stattgefunden, selbst wenn man Ionisation des Uranates gelten lässt.

Auch die Uranate zeigen keine Spur eines Linienspektrums. Sie sind zwar bekanntlich gelb gefärbt, doch drückt sich die Färbung im Spektrum in Form einer breiten Bande von Totalabsorption aus. Die Erscheinung, dass das UF_6 farblos, das UO_3 aber gefärbt ist, findet ihren Parallelismus in zahlreichen Fällen von Metallverbindungen, in denen die niederen Halogenide farblos, die Oxyde aber farbig sind (Quecksilber, Blei, Wismut und viele andere). Diese Erscheinung hat ihren Sitz in der *äusseren* Elektronenhülle, die inneren Elektronenschalen werden hier nicht in Mitleidenschaft gezogen.

Das Uranperoxyd, UO_4, zeigt natürlich ebensowenig ein Linienspektrum als das Trioxyd, UO_3.

Ein Versuch, die Verschiebung der Grenze der Totalabsorption bei den Uranaten mit Wechsel der *Metalle* zu untersuchen blieb deshalb unvollkommen, weil die Herstellung definierter Schwermetalluranate auf sehr grosse Schwierigkeiten stiess (s. experim. Teil).

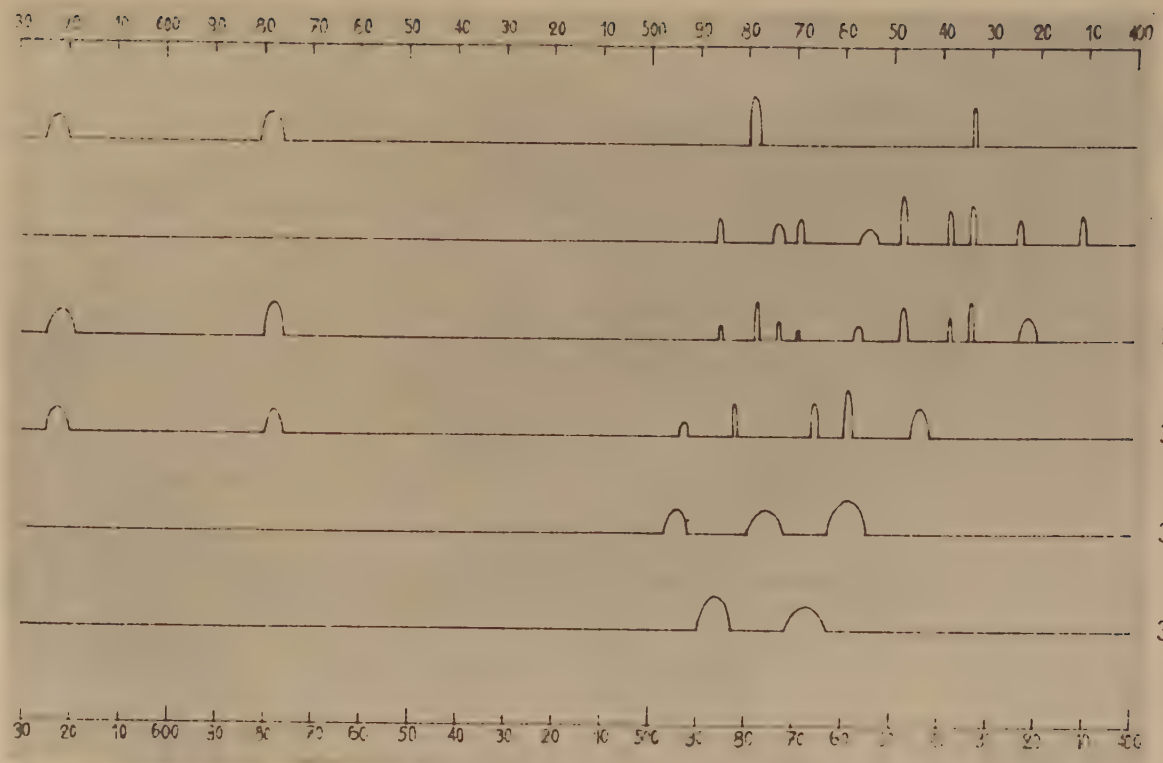
Ganz anders ist die Sachlage bei den *Uranyl*verbindungen. Diese stark dissoziierenden Salze sind ganz sicher polar. In ihnen hat das Uranatom Elektronen an die Chloratome abgegeben und besitzt nur noch *vier* Aussenelektronen:

$$UO_2Cl_2 \text{ ist } :\ddot{O}:U:\ddot{O}:^{++} + 2\ :\ddot{Cl}:^{-}$$

In diesem Zustande tritt ein prächtiges Linienspektrum auf. Man kann vielleicht annehmen, dass die Abgabe der Aussenelektronen den Zustand der Innenelektronen labilisiert. Es steht dem zwar entgegen, dass sich bei Abgabe der Aussenelektronen der Rest ja verfestigen muss, aber das Auftreten von Elektronen*isomeren* wird dadurch wohl eher begünstigt, weil eine grössere Anzahl verfügbarer Plätze für Elektronen vorhanden ist.

Uranylhalogenide. Einen guten Ueberblick über die Lage der Spektren gibt die Tafel VI. Es ist zu bemerken, dass das Bromid, welches 7 Mol. Wasser enthält, eigentlich nicht mit dem Chlorid und Fluorid, die wasserfrei bzw. sehr wasserarm sind, verglichen werden dürfte. Es wird unten gesagt werden, warum dies dennoch geschieht.

Die bei *Zimmertemperatur* aufgenommenen Spektren sind nicht sehr differenziert, die Banden sind breit und gegen die bei —180° aufgenommenen stark verschoben. Wichtige Banden, die in der


UO_2F_2 (−180°)
27
$UO_2Cl_2 . nH_2O$ (−180°)
auf nassem Wege
28
dass. (−180°)
auf trockenem Wege
29
$UO_2Br_2 \cdot 7\,H_2O$
(−180°)
31
UO_2Cl_2 (+18°)
30
UO_2Br_2 (+18°)
32

Kälte auftreten, sind bei Zimmertemperatur überhaupt nicht bemerkbar. Die Banden der verschiedenen Temperaturen einander zuzuordnen, dürfte nicht angängig sein. Man kann nicht einmal sagen, ob die Banden des Bromids gegen die des Chlorids nach Rot oder nach Violett verschoben sind, weil auch sie sich einander nicht zuordnen lassen.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei —180°. Hier ist es auffällig, dass die am weitesten im Rot befindliche Bande bei sämtlichen Halogeniden an fast gleicher Stelle wiederkehrt. Auch in der *Lösung* des Chlorides findet sie sich, selbst bei Zimmertemperatur, wenn auch ein wenig nach Violett verschoben. In ähnlicher Weise konnte eine zweite, bei etwa 578μμ gelegene Bande, beim Fluorid Chlorid, und Bromid in fast völlig unverschobener Stellung aufgefunden werden. Wenn sie bei dem auf nassem Wege dargestellten Chlorid nicht bemerkt wurde, sondern nur bei dem trocken hergestellten, so liegt das vielleicht an der Beobachtung. Ganz anders ist es nun aber bei den weiter nach Rot liegenden Banden. Hier hat jedes Halogenid seinen ganz besonderen Charakter. Ein oberflächlicher Blick zeigt, dass von den Linien dieser Gruppe das Bromid die langwelligste besitzt. Es folgt dann das Chlorid, während das Fluorid um etwa 16μμ weiter nach Violett liegt als das Bromid und um etwa 7μμ weiter als das Chlorid.

	I	II	III
UO_2Fl_2(—180°)	433,5		479,0
UO_2Cl_2 (—180°)	438,1	455,0	486,0
UO_2Br_2 . aq.	443,5	459,0	492,0

Dies entspricht also durchaus der Theorie. Wenn nun hier das hydratische Bromid mit den wasserfreien anderen Halogeniden in Parallele gestellt wird, so ist dies deshalb nicht unerlaubt, weil ja nach allen Erfahrungen das wasserfreie Bromid noch weiter nach Rot hin liegen müsste, als das hydratische. Das Zutreffen der Regel müsste sich also beim wasserfreien Salz noch sicherer erkennen lassen.

Bemerkenswert ist, dass das auf trockenem Wege bereitete Chlorid (vgl. experim. Teil) fast genau die gleiche Spektrallage zeigt, wie das durch Eintrocknen des Hydrates erhaltene, das glasig war und sicher noch ein wenig Wasser enthielt. Nur eine bei 478 liegende Linie wird bei dem nass bereiteten und eine bei 411 liegende bei dem

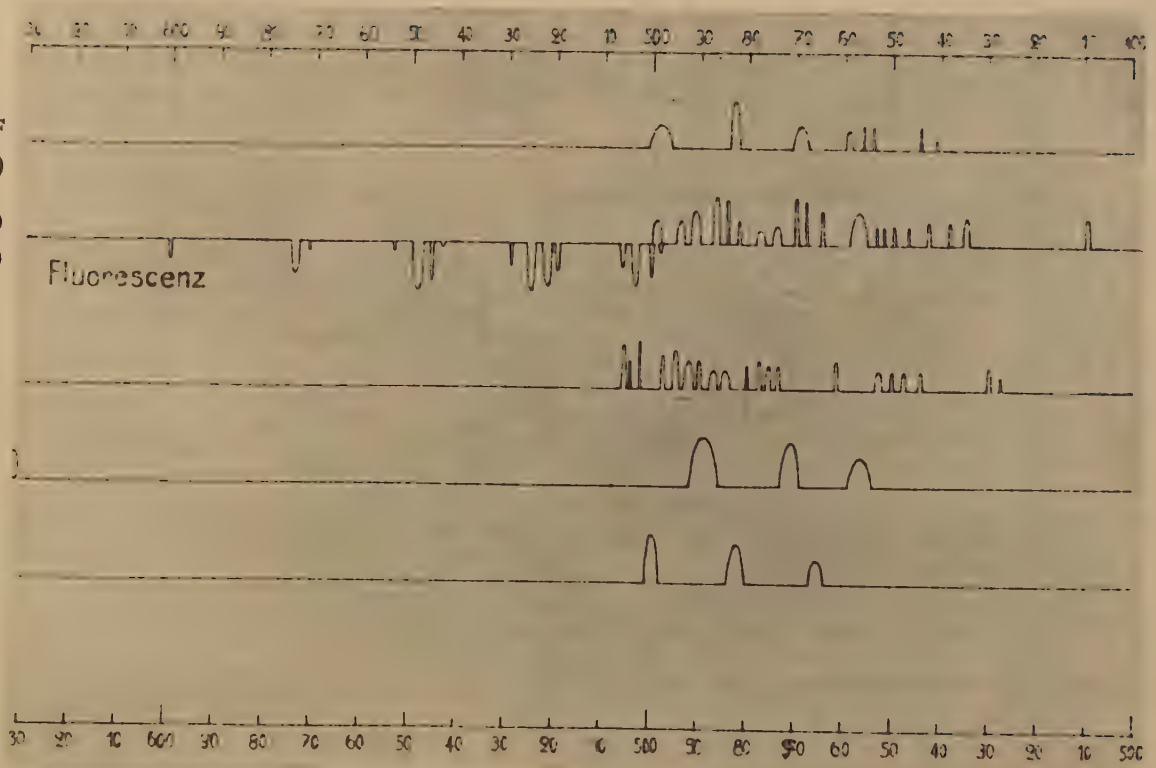
trocken hergestellten nicht aufgefunden. Bei der Schwierigkeit dieser Aufnahmen ist es immerhin nicht unmöglich, dass eine solche Linie der Beobachtung entgeht.

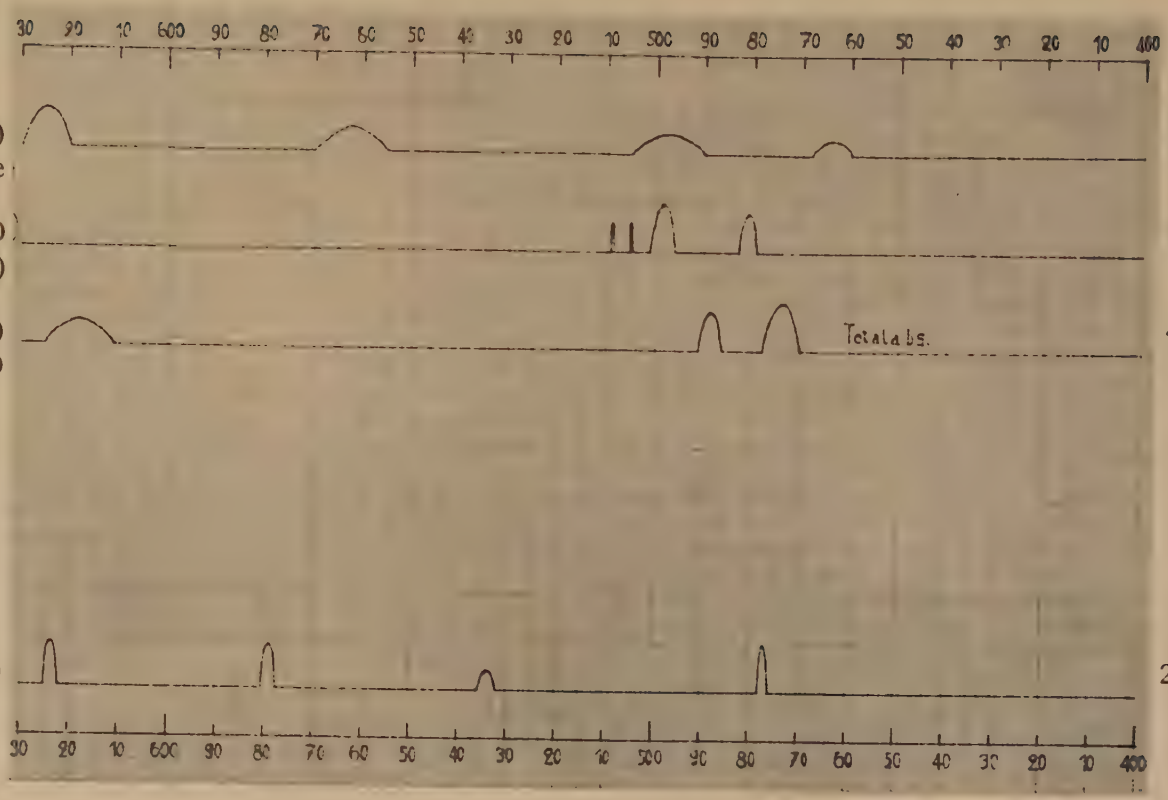
Uranyl-Doppelhalogenide. Auch hier sind wieder die bei Zimmertemperatur beobachteten Spektren von den bei tiefer Temperatur beobachteten recht verschieden. Die Versuche sind nicht ausgedehnt genug, um allgemeinere Schlüsse zuzulassen. Wir glaubten, uns bei den Doppelhalogeniden auf einige Stichproben beschränken zu dürfen, da Nichols und Howes diese Verbindungsklasse äusserst genau studiert haben. Wir haben aber noch einige Doppel*bromide* (Nr. 36 und 37) geprüft, welche diese Autoren nicht untersucht hatten, um zu sehen, ob bei diesen, wie die Theorie erfordern sollte, das Spektrum mehr nach dem roten Ende zu liegt. Es gelang uns aber nicht, dies festzustellen, denn der Charakter der Bromidspektren ist derartig anders als derjenige der Chloridspektren, dass man nicht sagen kann, welche Teile des Spektrums in Parallele zu setzen sind. Auch sind die Bromidspektren, wenigstens soweit unsere Präparate in Betracht kommen, viel weniger differenziert, als die Chloridspektren. Die überaus starke Fluoreszenz der Chloride haben wir bei den Bromiden nicht oder nur in sehr abgeschwächtem Masse beobachtet. Auch ein Doppel*fluorid* (Nr. 33) haben wir zum Vergleich herbeigezogen, mit demselben geringen Erfolg, wie die Bromide. Es besitzt zwar ein differenzierteres Spektrum als die Bromide, aber ebenfalls keine wesentliche Fluoreszenz, und Anhaltspunkte für die Vergleichbarkeit von Linien ergeben sich nicht. Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei Verwendung feinerer Apparatur bessere Erfolge erzielt werden können, wir haben auch deshalb auf weitere Untersuchung verzichtet, weil die Differenzen, wenn sie etwa doch auftreten sollten, gewiss nicht gross sind, wie bei der Untersuchung der Doppelsalze seltener Erden sich gezeigt hat.

Auch Nichols und Howes haben bei den Doppelchloriden nur kleine Differenzen beobachtet. Da aber ihre Untersuchungen ausgezeichnet genau sind, so genügen diese, um an ihnen unsere Gesetzmässigkeiten zu prüfen.

Die Doppelchloride des Uranylchlorids zeichnen sich durch ganz besonders starke Fluoreszenz aus. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum zeigen unter anderem den Zusammenhang, dass an der Stelle der Fluoreszenzlinien innerhalb eines gewissen Spektralbezirkes sich auch Absorptionslinien befinden (Spektralumkehr).

Tafel VII


$UO_2F_2 \cdot 3\,KF$
(−180°)
33
$UO_2Cl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$
(−180°)
34
Fluorescenz
$UO_2Cl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$
(−180°)
35
$UO_2Br_2 \cdot 2KBr \cdot 2H_2O$
(−180°)
36
$UO_2Br_2 \cdot 2NH_4Br$
(−180°)
37


30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20 10 400
$UO_2Cl_2 \cdot 2\,KCl$ (+18°) auf trockenem Wege
38
$UO_2Br_2 \cdot 2\,KBr \cdot 2H_2O$ (+18°)
39
UO_2Cl_2 (+18°) Lösg. in H_2O
Totalabs.
40
UCl_5 (−180°)
26
30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20 10 400

Dennoch sind die Fluoreszenzspektren nach anderen Gesichtspunkten und regelmässiger gebaut, wie die Absorptionsspektren, obgleich auch in den letzteren in ausgezeichneter Weise Zusammenfassung von Linien zu Serien möglich ist. Bei den Fluoreszenzspektren der Uranyldoppelchloride tritt nun die Verschiebung nach Violett mit steigendem Atomvolumen des Metalls ganz besonders regelmässig auf. Nichols und Howes (S. 67 und 121 ihrer Arbeit) haben dies bereits selber festgestellt und so deutlich ausgesprochen, dass ihre Worte hier angeführt werden mögen:

„Die Reihenfolge der Verkleinerung der Wellenlänge ist K, NH_4, Rb, Cs; die Verschiebung verläuft in der gleichen Richtung, von Rot nach Violett, bei allen homologen Serien und in derselben Grösse, innerhalb des Beobachtungsfehlers."

Die Violettverschiebung beträgt

zwischen	K-	und	NH_4-Salz	1,6
zwischen	NH_4-	und	Rb- Salz	2,7
zwischen	Rb-	und	Cs- Salz	0,9
zwischen	K-	und	Cs- Salz	5,2

Dabei ist zu bemerken, dass alle Doppelsalze mit zwei Mol. Kristallwasser kristallisieren, ausser dem Caesiumsalz, das wasserfrei ist. Wäre es wasserhaltig, so würde die Lage seines Spektrums gemäss den obigen Erfahrungen noch weiter nach dem kurzwelligen Ende hin sein, die Gesetzmässigkeit also noch verstärken. Dass es trotzdem möglich ist, auch das wasserfreie Salz noch mit Vorteil in dieser Reihe zu berücksichtigen, hängt damit zusammen, dass es ebenso wie die anderen dem triklinen System angehört.

Bei den Absorptionsspektren tritt nach Nichols und Howes die Verschiebung in ähnlicher Weise auf, jedoch nicht mit der gleichen Deutlichkeit (S. 77 ihrer Arbeit). Sie sagen darüber:

„Es ist aus der Figur (S. 77) ersichtlich, dass mit wachsendem Molekulargewicht eine allgemeine Verschiebung nach Violett hin stattfindet. Die Verschiebung ist aber scheinbar weniger systematisch als bei den Fluoreszenzbanden und einige Verschiebungen in umgekehrter Richtung scheinen vorzukommen. Im allgemeinen ist jedoch die Totalverschiebung die gleiche wie für die Fluoreszenzbeobachtete, nämlich 5 Schwingungseinheiten von Kalium bis Caesium."

Die Ursache dieser Erscheinung haben Nichols und Howes damals natürlich noch nicht erkannt. Sie ziehen einfach eine Parallele zwischen dem „Molekulargewicht" des Salzes und der Lage des Spektrums. Von Interesse ist, dass auch sie es nicht verschmähen, sich von dem Allgemeineindruck der Spektrallage leiten zu lassen und nicht darauf abzustellen, dass nun *alle* Linien dem gleichen Gesetz unterworfen sein müssen. In der Tat ist trotz des strengen Serienbaues dieser Spektren ihr äusserer Anblick nicht immer für Vergleiche ermutigend.

Von *Uranylnitraten* haben wir im Hinblick auf die sehr ausführlichen Untersuchungen von Nichols und Howes nur wenige Aufnahmen gemacht (Nr. 41 und 42). Aus den Resultaten dieser Forscher glauben wir folgendes für unsere Zwecke Wesentliches herauszufinden:

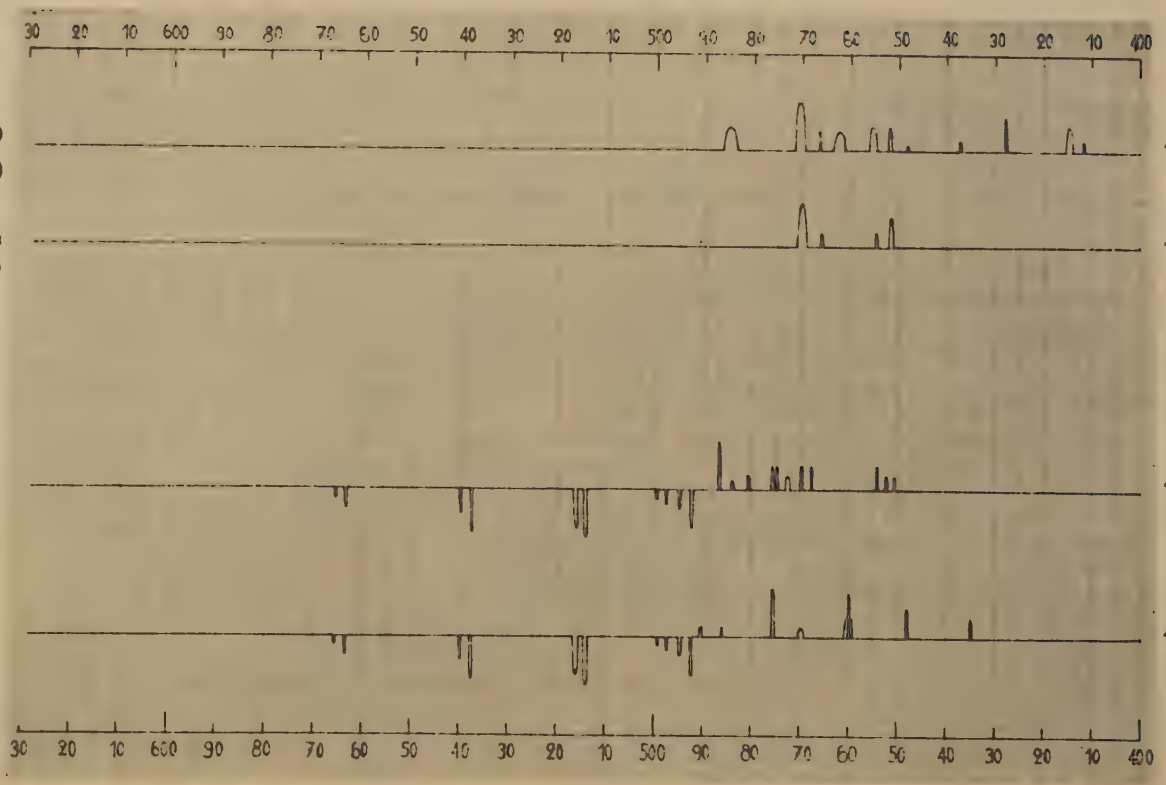
Ein so weitgehender Vergleich wie bei den Doppelchloriden ist bei den Doppelnitraten nicht möglich. Es rührt dies davon her, dass sie, im Gegensatz zu den Chloriden, nicht alle im gleichen Kristallsystem kristallisieren. Ist aber die *Form* verschieden, so erweist sich auch das Spektrum als ganz verschieden. Das lässt sich selbst am reinen Uranylnitrat erkennen, wenn man dessen verschiedene Hydrate ansieht. Diese Verbindung kristallisiert mit 6, 3, 2 oder $0H_2O$ und die Spektra dieser verschiedenen Hydrate unterscheiden sich voneinander nicht weniger, als die Spektra von Salzen des Uranyls mit verschiedenen Säureresten. Vergleiche wären also gekünstelt und es soll von ihnen abgesehen werden.

Nur auf eine Regelmässigkeit beim reinen Nitrat mag aufmerksam gemacht werden, für die wir aber keine Erklärung zu geben vermögen: Im Fluoreszenzspektrum dieser Verbindung sind die Linienintervalle gleicher Serie um so grösser, je wasserärmer das Salz ist. Dieselben betragen bei

$UO_2(NO_3)_2$	$6\,H_2O$	$3\,H_2O$	$2\,H_2O$	$0\,H_2O$
Diff.	86,0	86,8	88,1	88,5 λ

Der Vollständigkeit halber seien einige der Resultate hier wiedergegeben, die Nichols und Howes an *Doppelacetaten* erhalten haben: Sie finden hier fast gleiches Spektrum und gleiche Lage bei den Doppelsalzen mit Lithium, Kalium, Calcium, Mangan und Strontium, ein ähnliches Spektrum, jedoch nach Rot verschoben, beim Barium. Keine Verschiebung, jedoch Verdoppelung einer einzigen Gruppe zeigt sich beim Ammonium und Rubidiumsalz. Beim

Tafel IX


30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20 10 400
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$
(−180°)
41
$UO_2K(NO_3)_3$
(−180°)
42
$UO_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$
(−180°)
43
$UO_2(NH_4)_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$
(−180)
44
30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50 40 30 20 10 400

Natrium-, Magnesium-, Zink-, Silber- und Bleisalz dagegen treten neue Linien hinzu und es findet eine geringe Verschiebung des Systems statt. Der Acetatrest ist also offenbar von solcher Bedeutung, dass die Natur des zweiten Metalls bezüglich Verschiebung hier nur eine geringe Rolle spielt.

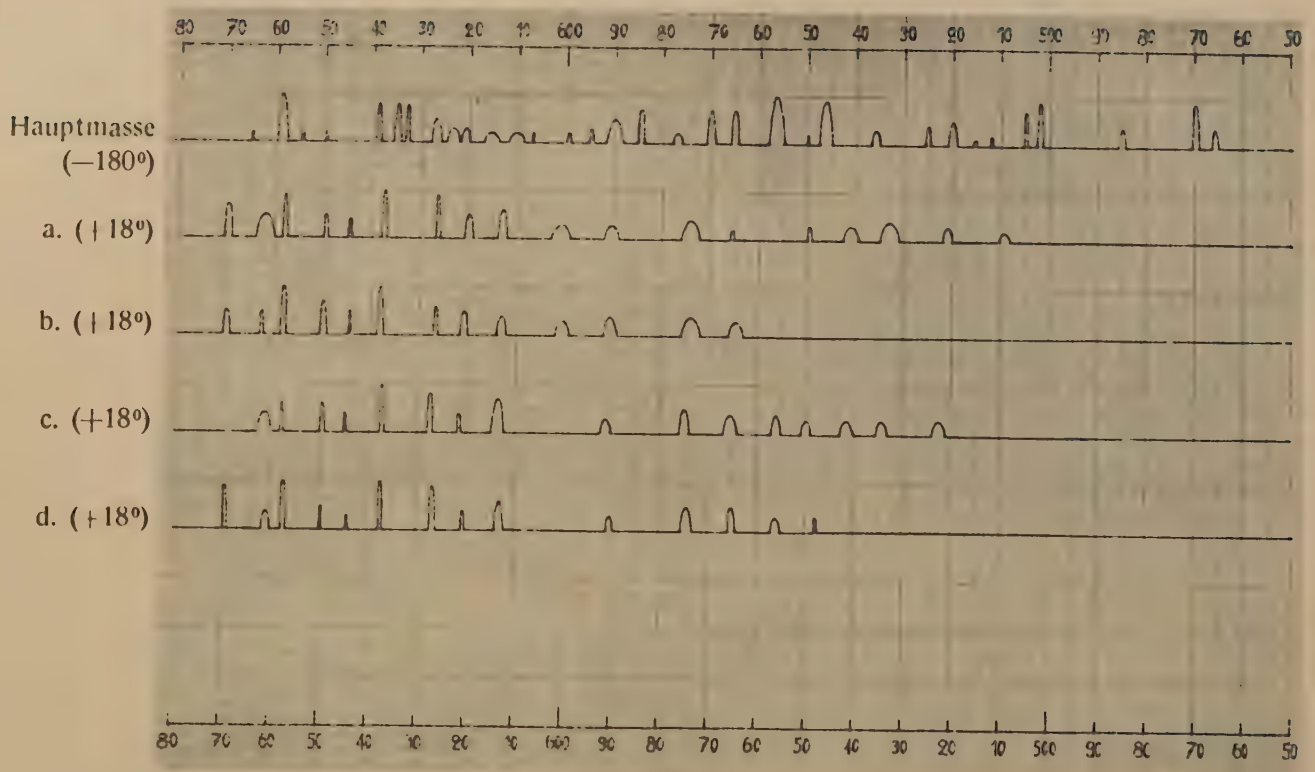
Bei den *Doppelsulfaten* schliesslich zeigt es sich, dass wenigstens das Fluoreszenzspektrum eine sehr grosse Aehnlichkeit mit dem des *einfachen* Sulfates besitzt (vgl. Nr. 43 und 44). Diese Doppelsulfate zeigen auch wieder Verschiebbarkeit des Spektrums in Abhängigkeit vom zweiten Metall, ebenso wie dies die Doppelchloride und -nitrate taten, und im Gegensatz zu den unverändert bleibenden Acetaten. Auch hier geht die Verschiebung des Fluoreszenz-Spektrums mit wachsendem Atomvolumen des zweiten Metalls wieder nach Violett hin. Sie ist stärker als bei den Nitraten, jedoch nicht so systematisch. Die Violettverschiebung zwischen dem Sulfattrihydrat und dem Caesiumdoppelsalz beträgt 15μμ.

Man kann also feststellen, dass wenigstens bei den Fluoreszenzspektren der Doppelchloride, -nitrate und -sulfate die geforderte Violettverschiebung mit Vergrösserung des kontrapolarisierenden Metalls deutlich eintritt. Warum dies bei den Doppelacetaten nicht der Fall ist, kann nicht gesagt werden.

Verbindungen des dreiwertigen Urans.

Hier ist leider nur beim *Chlorid* die Darstellung eines so reinen Präparates gelungen, dass auf die Beobachtung seines Spektrums genügender Wert gelegt werden kann. Die reinsten der Chloridpräparate waren die im experimentellen Teil mit 1 und mit 4 bezeichneten. Das Spektrum von 1 in flüssiger Luft (Nr. 45 a) ist ausserordentlich linienreich und charakteristisch. Bei Zimmertemperatur (Spetrum d) kam ein grosser Teil seiner Linien zum Verschwinden und es fanden auch Verschiebungen statt. Bemerkenswert ist, dass die verschiedenen Anflüge im Rohr, die sich durch recht verschiedenartiges Aussehen auszeichneten, alle fast das gleiche Spektrum hatten. Fortbleiben gewisser Linien in manchen von ihnen ist gewiss nur auf Beobachtungs-Ungenauigkeiten zurückzuführen. Man möchte annehmen, dass die gelben Nadeln (a) die reinste Form vorstellen und dass die schwarzen und grünen

Tafel X UCl_3 1. Versuch 45



Kristalle (b und c) sowie die dunkle Hauptmasse (d) auch nichts anderes sind, als die gelbe Form, nur vermengt mit kleinen Mengen färbender Verunreinigungen, die das Linienspektrum aber nicht zu verdecken vermögen. Sehr bemerkenswert ist, dass die ebenfalls sehr reine Substanz des „vierten Versuchs" (Nr. 46) bei —180° ein schönes und scharfes Spektrum zeigte, das dem des ersten Versuches *bei Zimmertemperatur* sehr ähnlich war. Man darf wohl annehmen, dass bei diesem Versuch während der Abkühlung die Umwandlung unterblieben ist, die zu dem anderen Spektrum führte (Unterkühlung). Es ist also das Spektrum des „vierten Versuches", das der Substanz des „ersten Versuches", jedoch bei tiefer Temperatur. Ob sich diese Spektren vielleicht noch weiter nach Rot hineinziehen, kann nach unseren Versuchen nicht gesagt werden, da unser Spektrograph im langwelligen Teil über 670μμ keine Ablesung mehr gestattete.

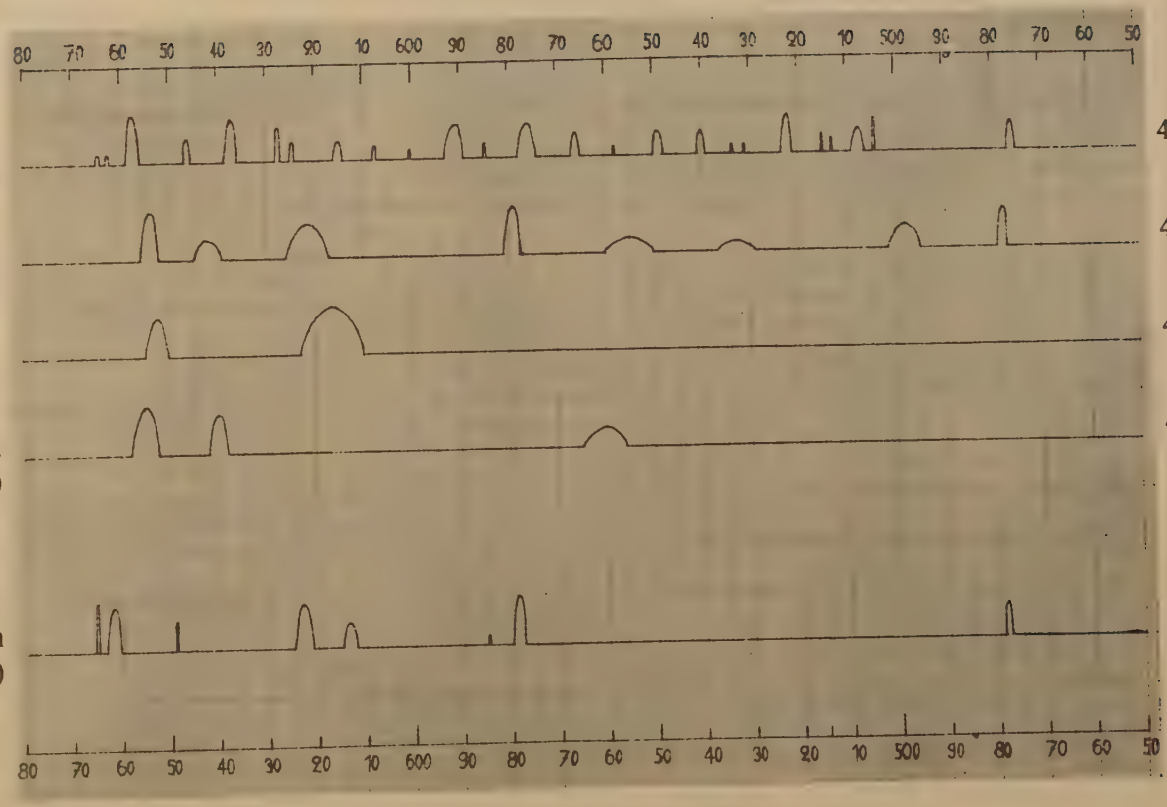
Ein ganz anderes Spektrum ergaben die *roten Lösungen* des Urantrichlorids in Säuren (vgl. S. 51). Dasjenige in Salzsäure liess nur drei Banden erkennen, dasjenige in Eisessig (Nr. 47 und 48) war bei Zimmertemperatur sogar noch einfacher, zeigte aber bei —180° eine recht schöne Differenzierung. Aehnlichkeit mit dem Spektrum der trockenen Substanz besteht gar nicht. Es ist jedenfalls bei dem Lösungsprozess eine sehr tiefgreifende Aenderung des Zustandes des Uranatoms vor sich gegangen.

Ueber das Spektrum des *Urantribromids* schliesslich kann mit Sicherheit nichts gesagt werden. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass Nr. 50 dieses Spektrum darstellt. Denn wenn die verwendete Substanz auch sehr unrein war (S. 55), so bestand die Verunreinigung doch jedenfalls aus Oxyd, das seinerseits gar kein Spektrum gibt, und der Gehalt an Tribromid gab sich ja durch die rote Farbe der Lösung in Bromwasserstoffsäure deutlich zu erkennen. Ein Vergleich mit dem Chloridspektrum lässt sich mit Sicherheit nicht vollziehen, da die Zuordnung der Linien zu einander völlig unsicher ist.

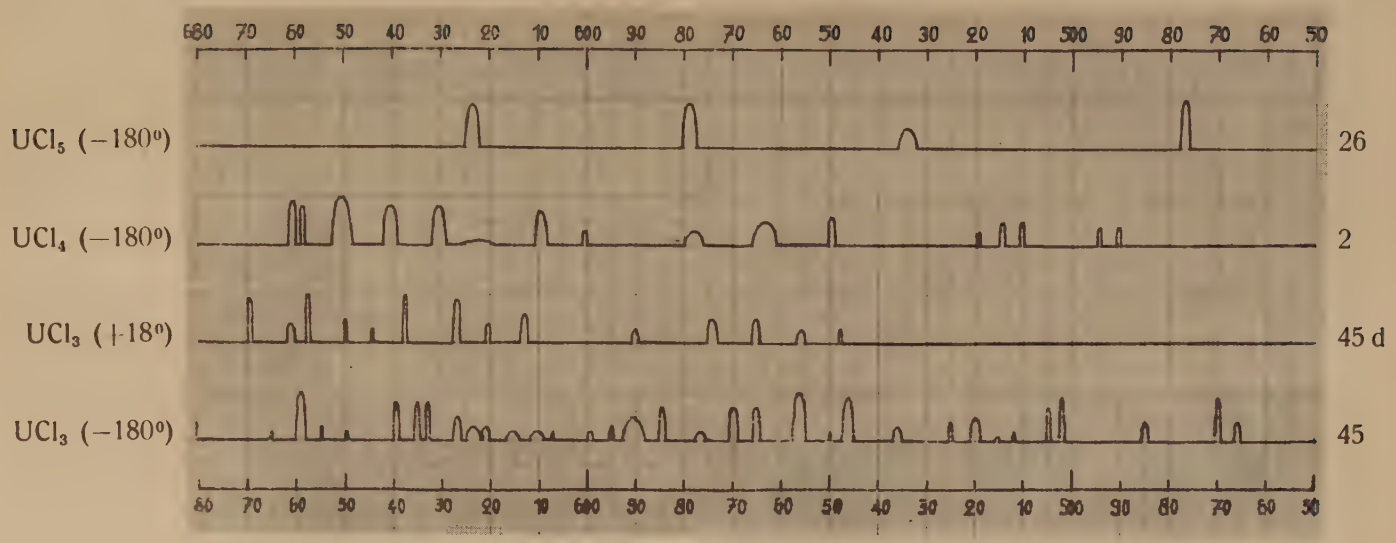
Schlussfolgerung.

Werfen wir einen Blick auf die Tafel XII, so ergibt sich, dass die erwartete Rotverschiebung des Spektrums bei Verminderung der Wertigkeit des Urans mit leidlicher Sicherheit festgestellt werden

Tafel XI


80 70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50
UCl3 4. Versuch (– 180°)
46
UCl3 Lösg. in Eisessig (–180°)
47
dass. (+18°)
48
UCl3 Lösg. in HCl (+18°)
49
UBr3 2. Versuch (–180°)
50
80 70 60 50 40 30 20 10 600 90 80 70 60 50 40 30 20 10 500 90 80 70 60 50

Tafel XII



kann. Nur bei der Stufe Trichlorid-Tetrachlorid versagt die Beobachtung. Vergleicht man das Trichloridspektrum bei Zimmertemperatur mit den anderen Chloriden bei —180°, so ist eine Verschiebung zwar scheinbar vorhanden, aber doch nur in sehr geringem Ausmass. Und wenn das Spektrum des Urantrichlorids bei 180° berücksichtigt wird, so geht auch diese kleine Verschiebung noch verloren. Aber in Anbetracht dessen, dass unsere Apparatur eine Untersuchung über 680μμ hinaus nicht gestattete, kann ein abschliessendes Urteil nicht gefällt werden; es ist ganz wohl möglich, dass im dreiwertigen Uran doch noch langwelligere Linien auftreten. Dass das kurzwellige Ende des Spektrums nicht ebenfalls mehr nach Rot verschoben wird, ist keine Forderung der Theorie.

Das langwellige Ende des Spektrums von UCl_5 liegt um etwa 40μμ mehr nach Violett hin, als das von UCl_4. Diese Differenz ist vielleicht nicht so gross, wie nach energetischen Gründen erwartet werden sollte, aber sie ist doch vorhanden. Die Differenz der langwelligsten Absorptionsbande zwischen dem fünfwertiges Uran enthaltenden UCl_5 und dem UO_2Cl_2 mit sechswertigem Uran beträgt etwa 150 ist also, wie erwartet, erheblich. Es ist kein Anstoss daran zu nehmen, dass hier das sauerstoffhaltige Uranylchlorid mit den sauerstoffreien niederen Chloriden verglichen wird. Denn wie die Farbe des Uranhexafluorids zeigt, würde bei Ersatz des Sauerstoffs durch Halogen in der sechswertigen Stufe die Sachlage für die Theorie sich noch günstiger gestalten.

Innerhalb der einzelnen Wertigkeitsstufen lassen sich im allgemeinen die gleichen Verschiebungsgesetze feststellen, wie bei den seltenen Erden, wenn sie auch infolge der grösseren Kompliziertheit des Uranspektrums und der verschiedenen Gitterstrukturen auch der Bruttoformel nach analoger Verbindungen zuweilen nicht sehr deutlich sind.

Tabelle
der Absorptions- und Fluoreszenzlinien.

Alle Messungsergebnisse in mμ.

Die eingeklammerten Zahlen geben die Helligkeit der betreffenden Linie an, und zwar in einer Skala von 1—10.

Uranofluorid UF_4, Tafel I.

Bei Zimmertemperatur, Nr. 4	In flüssiger Luft, Nr. 1
644—48 (10)	644—48 (10)
626—31 (6)	627—30 (8)
610—19 (3)	611—20 (2)
	544—46 (4)
537—42 (4)	537—40,5 (4)
	528,5—32,5 (4)
524—27 (4)	525,5—26,5 (4)
489—97 (3)	488—96 (3)
474—80 (3) verw.	473—80 (3)

Uranochlorid UCl_4, Tafel I

Bei Zimmertemperatur, Nr. 5	In flüssiger Luft, Nr. 2
	660—61,5 (9)
658—64 (6)	658—59 (8)
648—53 (10)	648,5—52,5 (10)
640— 43(5)	639—42 (8)
630—33 (6)	629—32 (8)
	623—26 (1)
	619—22 (1)
607—11 (8)	608—11 (7)
	600—01 (3)
575—81 (3)	576—80 (3)
557—63 (8)	561—66 (5)
	549—50,5 (6)
	510—11 (5)

Bei Zimmertemperatur, Nr. 5	In flüssiger Luft, Nr. 2
509—20 (5)	514—15 (5)
	519—19,5 (3)
487,5—97 (4)	494—95 (4)
	490—91 (4)
476—80 (3)	

Uranobromid UBr_4, Tafel I

Rohraufnahme bei Zimmertemperatur, Nr. 6	In flüssiger Luft, Nr. 3
669—70 (7)	
660—63,5 (10)	661—62,5 (10)
	658—60 (10)
	648—50,5 (9)
	635—37 (7)
629—32 (7)	629—31 (7)
623—26 (7)	620,5—27 (2)
	612—19,5 (2)
598—604 (6)	
Totalabsorption	585 (5)
	575,5 (6)
	570,5 (6)
	520,5—22 (5)
	509—13 (3)
	498—501 (3)
	489—92 (2)

Lösungen, bei Zimmertemperatur. Tafel II.

Nr. 7: Uranochlorid, UCl_4 in Wasser
Nr. 8: dass. in Alkohol
Nr. 9: dass. in Aceton
Nr. 10: dass, in Essigester
Nr. 11: Uranocäsiumchlorid, $UCl_4 \cdot 2\,CsCl$ in Wasser

Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11
	656—60 (10)			
	649—53 (10)			

Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11
649—53 (9)				649—53 (10)
		633—55 (9)	640—55 (9)	
630—41 (10)				
618—25 (2)	622—30 (9)	619—24 (10)	612—20 (10)	620—42 (8)
		585—96 (5)	584—94 (8)	
		550—57 (5)	552—57 (5)	
548—54 (5)	550—56 (6)			545—55 (9)
		535—41 (4)	537—42 (5)	
496—500 (7)	498—503 (4)			
		492—504 (3)		490—500 (8)
478—84 (3)	481—85 (3)			
	von 450 an			
	Totalabsorption			

Uranokaliumfluorid $UF_4 \cdot KF$

Bei Zimmertemp. Tafel III, Nr. 12	In fl. Luft, Tafel IV, Nr. 13
640—45 (10)	639—46 (10)
623—29 (8)	620—31 (8)
607—12 (9)	608—14 (8)
534—38 (4)	534—38 (4)
517—25 (3)	518—23 (3)
473—91 (3)	486—91 (2)
	469—76 (2)

Uranokaliumfluorid $UF_4 \cdot 4\,KF$

Bei Zimmertemp. Auffallendes Licht Tafel III, Nr. 14	desgl. Durchfallendes Licht Tafel III, Nr. 15	In fl. Luft Tafel IV, Nr. 16
640,5—46 (8)	640—45 (10)	640—45 (8)
621—26 (5)	621—30 (8)	620—28 (10)
608—12 (8)	607—13 (7)	608—13 (9)
		577—80 (6)
	535—40 (3)?	
485—96 (2)?	484—92 (3)	487—91 (3)?
		475—78 (4)

Uranokaliumchlorid $UCl_4 \cdot 2\,KCl$

Bei Zimmertemp. Auff. Licht	desgl. Durchf. Licht	In fl. Luft
Tafel III, Nr. 17	Tafel III, Nr. 18	Tafel IV, Nr. 19
659—61 (9)		659,5—61 (5)
651—55 (9)		651—55 (10)
		645—45 (6)
639—41 (8)		638—41 (9)
624—29 (6)		
	618—28 (9)	618—28 (5)
615—20 (7)		
	600—08 (8)	
596—601 (8)		607—08 (5)
587—89 (5)		600—02 (5)
		565—68 (9)
555—68 (5)	555—70 (8), darin	561—63,5 (9)
	562 (10)	553—57 (6)
		502—04 (7)
	488—510 (8)	
		495 (4)
485—500 (4)		488—91 (4)
		484—86 (5)
		471—73 (4)
	461—70 (5)	458—67 (5)
		445,9 (6)?

Uranocäsiumchlorid $UCl_4 \cdot 2\,CsCl$

Bei Zimmertemperatur	In flüssiger Luft
Tafel III, Nr. 20	Tafel IV, Nr. 21
657—58 (10)	
649—51 (8)	648—49,5 (5)
645—47 (9)	
639—41 (4)	640—41 (6)
635—36 (5)	635—36 (6)
622—26 (3)	624—28 (7)
619—20 (3)	617—21 (6)

Bei Zimmertemperatur	In flüssiger Luft
Tafel III, Nr. 20	Tafel IV, Nr. 21
604—05,5 (7)	
599—601 (8)	
592—94 (8)	
	589—91 (10)
586—87,5 (8)	
529—32 (3)?	530—31 (4)
524—26 (4)	525—27 (4)
482—88 (3)?	
	456—57 (6)?
	448,5—49,5 (6)

Uranokaliumbromid $UBr_4 \cdot 2\,KBr$

Bei Zimmertemp., Tafel IV, Nr. 22

656,5—58 (9)	613—15 (9)
659,5—51 (8)	610—11 (9)
636—40 (6)	495—500 (4)?
619—20,5 (10)	482—90 (4)?

Uranosulfat, in flüssiger Luft, Tafel V

$U(SO_4)_2$, Nr. 23	$U(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, Nr. 24	$U(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, Nr. 25
		650—52 (10)
648—52 (10)	649,5—52 (10)	
		649—50 (10)
		644—45 (6)
	641—44 (7)	
		642—43 (6)
	634—39 (7)	635—37 (9)
		631—32 (7)
618—25 (9)	621—28 (5)	629—30,5 (7)
		620—21,5 (6)
		613—14 (5)
		595—96 (4)
	574—79 (3)	

$U(SU_4)_2$, Nr. 23	$U(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, Nr. 24	$U(SO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, Nr. 25
		554—55 (6)
547—53 (8) verw.	549—56 (6) verw.	550—51 (7)
		544—46 (6)
		496 (3)
	494—98 (8)	493,5 (3)
		483—96 (2)
	476,5—77,5 (3)	
		446—47 (7)
		444,5—45,5 (6)

Uranpentachlorid UCl_5

In flüssiger Luft, Tafel VIII, Nr. 26

622—25 (9)
577—80,5 (9)
532—36 (4)
476—80 (10)

Uranylfluorid UO_2F_2

In flüssiger Luft, Tafel VI, Nr. 27

620—25 (6)
576—81 (7)
478—80 (10)
433—34 (8)

Uranylchlorid	dass.	*Uranylbromid*
$UO_2Cl_2 \cdot n\,H_2O$, in fl. Luft	wasserfrei	$UO_2Br_2 \cdot 7\,H_2O$, in fl. Luft
Tafel VI, Nr. 28	Tafel VI, Nr. 29	Tafel VI, Nr. 31
	619—25 (6)	620—25 (5)
	576—80 (8)	576—80 (5)
485—86,5 (5)	485—86 (3)	491—93 (3)
	477,5—78,5 (9)	
472,5—75 (4)	473—74 (4)	482—82,5 (7)
468,5—70 (5)	469—70 (2)	
453—57 (3)	456—58 (2)	465—67 (7)
447,1—48,8 (10)	446,6—48,8 (7)	458—60 (10)
437,6—38,6 (7)	437,6—38,5 (5)	442—46 (6)
433—34,2 (8)	433,2—34,3 (8)	
423—24,5 (5)?	420—24 (5)?	
410—11,7 (6)?		

Uranylchlorid

$UO_2Cl_2.n\,H_2O$, bei Zimmertemperatur

Tafel VI, Nr. 30

492—97 (5)
472—80 (5)
455—63 (7)

Uranylbromid $UO_2Br_2 \cdot 7\,H_2O$

Bei Zimmertemperatur, Tafel VI, Nr. 32

483—90 (7)
463—72 (5)

Kaliumuranylfluorid $UO_2F_2 \cdot 3\,KF$

In fl. Luft, Tafel VII, Nr. 33

496—501 (5)	456—56,5 (5)
482—84 (10)	454—54,5 (5)
467,5—71 (5)	444—44,5 (5)
458,5—60 (4)	441 (2)?

Kaliumuranylchlorid $UO_2Cl_2 \cdot 2\,KCl \cdot 2\,H_2O$

In fl. Luft, Tafel VII, Nr. 34

1. Absorptionslinien

498—500 (5)	469,7—70,6 (10)	442—43 (5)
493—95 (5)	468 (9)	437,8—38,5 (5)
489,8—92 (7)	464,3—65 (7)	434—35,4 (6)
486—87 6 (10)	455—58,8 (7)	409—10,1 (6)
484—84,5 (9)	453,3 (4)	
481,5—82,2 (5)	451,7 (4)	
476,5—78,3 (3)	449,3—50 (4)	
473—75 (4)	446,7 (4)	

2. Fluoreszenzlinien

600 (4)	529 (5)
	524—26 (10)
573—75 (7)	521—22,5 (9)
571 (2)	519—20 (6)
553,5 (2)	505,5—06,5 (5)
547,5—50 (10)	502,5—04,3 (9)
545,3—46 (8)	499,8—500,2 (7)
543—44 (1)	497,5—98,3 (2)

Ammoniumuranylchlorid $UO_2Cl_2 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot 2\,H_2O$

In fl. Luft, Tafel VII, Nr. 35

505—06 (9)
504,2 (6)
502—02,5 (10)
497—98 (7)
494—95,5 (8)
491—93,5 (6)
489,6—90,5 (6)
486—88 (4)
483,5—85,5 (4)
480 (5)
477—78 (6)
475—76,5 (5)
473—74 (5)
461—62 (6)
452—53,5 (4)
449,5—50,3 (4)?
447—48 (4)?
443,5—44,5 (4)?
429,6—30,2 (5)
427,5 (3)

Kaliumuranylbromid $UO_2Br_2 \cdot 2\,KBr \cdot 2\,H_2O$

Bei Zimmertemperatur	In flüssiger Luft
Tafel VIII, Nr. 39	Tafel VII, Nr. 36
509 (6)	
505 (6)	
496—501 (10)	
	486—92 (10)
479—83 (9)	
	469—73 (9)
	454—59 (6)?

Ammoniumuranylbromid $UO_2Br_2 \cdot 2\,NH_4Br$

In fl. Luft, Tafel VII, Nr. 37

498—501 (10)
480—84 (8)
464—67 (5)

Kaliumuranylchlorid $UO_2Cl_2 \cdot 2\,KCl$

Bei Zimmertemperatur, Tafel VIII, Nr. 38

638—42 (9)
620—30 (8)
555—70 (5)
490—505 (4)
460—68 (3)

Uranylchlorid UO_2Cl_2

Lösung in Wasser, bei Zimmertemperatur

Tafel VIII, Nr. 40

611—25 (5)
486—91 (8)
470—78 (10)
von 460 an Totalabsorption

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

In fl. Luft, Tafel IX, Nr. 41

483,5—86,4 (5)	451,5—52,2 (5)	414,1—15,5 (5)?
469,8—71,6 (10)	448,2 (1)?	
466,5 (4)	437,5 (2)	
461—63,8 (4)	428 (7)?	
454,8—56,1 (5)	411,8 (1)	

Kaliumuranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot KNO_3$

In fl. Luft, Tafel IX, Nr. 42

469—71 (9)
465,8—66,3 (3)
454,3—55 (3)
451,1—52 (6)

Uranylsulfat $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$

In fl. Luft, Tafel IX, Nr. 43

1. Absorptionslinien	2. Fluoreszenzlinien
486,5—86,8 (10)	565,6 (1)
	563,6 (3)
483,8—84,2 (2)?	
	539,8 (5)
480,7—81 (3)	537,5 (9)
475,5—76 (5)	515,5—16,5 (8)
474,9—75,3 (5)	513,5—14,5 (10)
472—73,3 (3)	499,3 (2)
	497,3 (3)
469,5—70 (5)	494,8 (4)
	492,2 (6)
467,5—67,8 (5)	
454—54,2 (5)	
452—52,8 (3)	
450,5—51 (3)	

Ammoniumuranylsulfat $UO_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$

In fl. Luft, Tafel IX, Nr. 44

1. Absorptionslinien

490,1 (2)	459,8—60 (9)
485,8 (2)	459,1—60,2 (4)
475,3—75,7 (10)	447,9—48,2 (6)
469—70,3 (2)	434,7 (4)

2. Fluoreszenzlinien, wie beim Uranylsulfat

Urantrichlorid UCl_3, 1. Versuch

Hauptmasse, in flüssiger Luft, Tafel X, Nr. 45

665 (2)	609—12 (2)	545—47,5 (9)
658—60 (10)	607 (2)	535—37 (3)
654,5—55 (3)	599—600 (2)	524,8—25,6 (4)
649,5—50 (2)	594,5—95,5 (3)	519—21 (5)
639,5—40,5 (8)	588—92,5 (4)	515—16 (1)
634,5—36 (8)	584—85,5 (7)	512 (2)
632,5—33,5 (8)	576—78 (2)	504,8—05,3 (7)
626—28 (5)	569—71 (7)	501,5—02,5 (9)
622—25 (3)	564,5—66 (7)	484,2—85,8 (4)
620—22 (3)	555—58 (10)	469,2—70,3 (9)
614—17 (2)	550 (2)	465—66,4 (4)

Urantrichlorid, 1. Versuch, bei Zimmertemperatur, Tafel IX

Nr. 45a = Gelbgrüne Nadeln vom Schiffchen

Nr. 45b = Schwarze, nadelige Kristallisation am Rohr

Nr. 45c = Grüne kristallinische Masse am Rohr

Nr. 45d = Hauptmasse aus dem Schiffchen

45a	45b	45c	45d
669—70 (7)	669—70,5 (5)		669—70 (9)
660—64 (5)	662—63 (5)	660—63 (4) verw.	660—62 (4)
657,5—58 (9)	657,5—58,5 (10)	658 (6)	657—58 (10)
649—50 (5)	649—50,5 (7)	649—50 (6)	649,5—50 (5)

45a	45b	45c	45d
644—45 (4)	644—44,5 (5)	645 (4)	644—44,5 (3)
637—38 (10)	637,5—38,5 (10)	637—38 (10)	637—38 (10)
626—27 (9)	626—27 (6)	627—28 (8)	626—27,5 (9)
619—21 (5)	620—21,5 (5)	621—22 (4)	620—21 (4)
612—14 (6)	612—14 (4)	612—15 (7)	612—14 (6)
599—603 (3)	599—602 (3)		
589—92 (3)	589—92 (4)	590—92,5 (3)	589,5—91 (3)
572—76 (4)	572—76 (4)	574—76 (5)	573—75,5 (5)
565—66 (2)	563—66 (3)	564—67 (4)	564,5—66 (5)
		555—57 (4)	555—57 (3)
549—50 (3)		549—51 (3)	548 (3)
539,5—42,5 (3)		540—43 (3)	
531—35 (4)		533—35,5 (3)	
520—22 (3)		521—24 (3)	
508—10,5 (2)			

Urantrichlorid UCl_3, 4. Versuch

In fl. Luft, Tafel XI, Nr. 46

664—65 (2)	600 (2)	533,5 (2)
662—63 (2)	589—93 (7)	531 (2)
656—59 (10)	584,5—85 (3)	521—23,5 (8)
645,5—47 (5)	574—78 (7)	515 (4)
636—38,5 (9)	565—67 (5)	513 (3)
627—28 (4)	558 (2)	506—09 (5)
624—25 (4)	548—50 (5)	504—04,5 (7)
614—16 (4)	539—41 (5)	475—77 (6)
607—08 (3)		

Urantrichlorid, Lösung in Eisessig

In flüssiger Luft, Tafel XI, Nr. 47

652—56 (10)	550—60 (3)
639—45 (4)	529—37 (2)
617—26 (7)	495—501,5 (5)
577—81 (10)	477—79 (8)

Urantrichlorid, Lösung in Eisessig

Bei Zimmertemperatur, Tafel XI, Nr. 48

650—55 (8)
610—23 (10)

Urantrichlorid, Lösung in konz. Salzsäure

Bei Zimmertemperatur, Tafel XI, Nr. 49

652—58 (10)
638—42 (8)
556—65 (4)?
Totalabsorption

Urantribromid UBr_3, 2. Versuch

In flüssiger Luft, Tafel XI, Nr. 50

665—65,5 (10)
660,5—63,5 (9)
649 (3)
621—25 (9)
612—15 (5)
585 (2)
577,5—80 (10)
477,5—79 (7)

Zusammenfassung.

Es wird eine Theorie über die Entstehung der linienartigen Absorption im Uranspektrum entwickelt, die darin gipfelt, dass dem Uran ein ähnlicher Atombau wie den seltenen Erden, speziell dem Praseodym, zugeschrieben wird.

Eine grosse Anzahl von Uranpräparaten der drei-, vier-, fünf- und sechswertigen Stufe werden hergestellt und auf die Lage ihres Absorptionsspektrums hin untersucht.

Hierbei wird die Verschiebung des Spektrums mit zunehmender Wertigkeit nach dem violetten Ende hin festgestellt und theoretisch gedeutet. Innerhalb der gleichen Wertigkeitsstufe wird gefunden, dass im grossen und ganzen die Linienverschiebung mit wechselndem Anion den gleichen Regeln unterliegt, wie bei den seltenen Erden. Die grosse Kompliziertheit des Uranspektrums im Vergleich zu dem des Praseodyms lässt die Schlussfolgerungen nicht immer völlig sicher erscheinen.

Inhalt.

	Seite
Einleitung und Literaturangaben	1
Arbeitshypothese	7
Gesetze der Spektralverschiebung	11
Darstellung der Präparate	19
Allgemeines	19
Verbindungen des 6-wertigen Urans	22
Verbindungen des 5-wertigen Urans	42
Verbindungen des 4-wertigen Urans	43
Verbindungen des 3-wertigen Urans	50
Methode zur Untersuchung der Spektra	55
Messungsresultate	62
Tabellarische Uebersicht der Linien	93

CURRICULUM VITAE.

Ich bin am 7. November 1906 in Wattenwil geboren, besuchte dort die Primar- und die Sekundarschule und trat im Jahre 1921 in die Quarta der Literarabteilung des städtischen Gymnasiums in Bern ein. Das Maturitätsexamen konnte ich einer Krankheit wegen statt im Herbst 1925 erst im folgenden Frühling bestehen. Ich bezog dann die Universität Bern, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete, das ich mit der vorliegenden Arbeit, die im wesentlichen vom Sommer 1930 bis 1931 ausgeführt wurde, abschloss.